



Nouveaux matériaux d'électrode de cellule SOFC

Elisa Lay

► To cite this version:

Elisa Lay. Nouveaux matériaux d'électrode de cellule SOFC. Matériaux. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2009. Français. NNT: . tel-00461152

HAL Id: tel-00461152

<https://theses.hal.science/tel-00461152>

Submitted on 3 Mar 2010

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITE JOSEPH FOURIER - GRENOBLE I

THESE

pour l'obtention du titre de

DOCTEUR DE L'Université Joseph Fourier - Grenoble I

Spécialité : Electrochimie

Préparée aux Laboratoires d'Electrochimie et de Physico-chimie des Matériaux et des Interfaces (LEPMI) et Essais et Validations (LEV) du CEA Grenoble,
dans le cadre de l'Ecole Doctorale Ingénierie - Matériaux Mécanique Energétique
Environnement Procédés Production (I-MEP2)

Présentée et soutenue publiquement
par

Elisa LAY

le 3 décembre 2009

**NOUVEAUX MATERIAUX D'ELECTRODE DE CELLULE
SOFC**

**Directeur de thèse : Pr. Laurent Dessemond
Co-directeur : Pr. Gilles Gauthier**

JURY

**Pr. Michel Cassir
Dr. Mona Bahout Mouallem
Pr. Fabrice Mauvy
Dr. Anne-Laure Sauvet
Pr. Laurent Dessemond
Pr. Gilles Gauthier**

**LECIME
SCR
ICMCB
CEA Le Ripault
LEPMI
CEA Grenoble/
UIS (Colombie)**

**Président
Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Directeur de thèse
Co-directeur**

Remerciements

Voici venu le temps de mettre un point final à ce manuscrit et à ces trois années de travaux de recherche effectuées au sein du Laboratoire d'Electrochimie et de Physico-chimie des Matériaux et des Interfaces (LEPMI) et du Laboratoire Essais et Validations (LEV) du CEA Grenoble, sous la direction conjointe de Laurent Dessemond et de Gilles Gauthier. Voici également venu le temps de remercier toutes les personnes qui y ont contribué.

Je tiens tout d'abord à remercier chaleureusement Laurent pour son investissement tout au long de ma thèse, son aide et sa disponibilité, notamment pour de longues discussions passionnantes sur l'électrochimie des solides. Je le remercie également pour m'avoir donnée l'occasion d'enseigner, et de m'avoir ainsi confortée dans mes projets d'avenir.

Je tiens à remercier Gilles pour m'avoir donnée goût à la chimie des solides, et également pour m'avoir encouragée à réaliser toutes ces d'études diversifiées pendant ces trois ans. Je tiens à lui exprimer toute ma gratitude pour m'avoir offert l'opportunité de passer quelques mois en Ecosse dans le laboratoire de chimie de St. Andrews. Je lui souhaite une heureuse vie en Colombie.

Mes remerciements vont également à messieurs Eric Vieil et Etienne Bouyer pour m'avoir acceptée respectivement au sein du LEPMI et du LEV.

Je souhaite remercier sincèrement Michel Cassir, professeur au LECIME, pour avoir présidé le jury de thèse. Je voudrais remercier Mona Bahout, maître de conférences au laboratoire des Sciences Chimiques de Rennes et Fabrice Mauvy, professeur à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux d'avoir accepté de rapporter ce travail de thèse. Je remercie vivement Anne-Laure Sauvet, chercheur au CEA Le Ripault, d'avoir participé à mon jury de thèse.

Merci à tous ceux qui m'ont aidé dans les « manips » : je remercie Jean-Louis Gabelle et Dominique Thoby de m'avoir si bien accueillie à mon arrivée. J'aimerais les remercier également pour tous leurs conseils précieux, dans de nombreux domaines. Merci à tous ceux qui m'ont formée et aidée aux techniques que j'ai pu utiliser pendant ces trois ans : Thibaud Delahaye, Michel Bailleux, Claude Chabrol, Alexandre Montani, Jean-Paul Barnes, Claude

Roux, Michel Dessarts, Marc Hénaut et Benzaït. Merci à César Steil pour toutes les discussions intéressantes sur le comportement des matériaux ; F. Tonus pour les enregistrements DRX sans raie Kalpha 2, M. Benamira de l'UCCS pour la DRX en température et A.-S. Mamede de l'UCCS pour les mesures XPS.

Je tiens à remercier très sincèrement toute l'équipe EIS et toute l'équipe du LEV pour leur gentillesse. Merci pour tous ces bons moments dans le laboratoire ou dans la salle café du bâtiment E, et en particulier, à mes colocataires de bureau : Charline Lebrun, Souhila Redaounia, Grégory Goupil, Cédric Périllat-Merceroz au CEA, et Amélie Lintanf, Sandra Tadokodo et Daniel Marinha, au LEPMI. Merci à Charline pour sa gentillesse et sa bonne humeur. Je suis sûre que Grégory sera un excellent papa, et j'espère que Cédric pourra poursuivre dans la voie qu'il a choisie. Un grand merci également à Thibaud Delahaye pour tous ses bons conseils et ses encouragements quand j'en avais besoin, à Myriam Dalmasso pour la bonne humeur qu'elle saupoudre sur son passage, à Sabine Roudeau, à Jean-Louis Gabelle, à Dominique Thoby, à Michel Bailleux pour leur aide, leur disponibilité et leur gentillesse, et du côté du LEPMI à Cécile Rossignol et Nicolas Grunbaum pour leur bonne humeur et leur aide sur de nombreux sujets.

Enfin, je tiens à exprimer toute mon affection à ma famille et à mes amis. Merci à Romain et à mes parents de m'avoir soutenue et encouragée pendant ces trois ans.

Sommaire

Introduction.....	1
Chapitre I : contexte de l'étude.....	7
I- Introduction.....	8
I.1 Situation énergétique mondiale.....	8
I.2 La solution hydrogène.....	9
II- Pile et électrolyseur.....	11
II.1 Pile à combustible à oxyde électrolyte solide.....	11
II.1.1 Principe de fonctionnement.....	11
II.1.2 Phénomènes de surtension.....	13
II.2 Electrolyseur à haute température de la vapeur d'eau.....	15
III- Composants élémentaires.....	19
III.1 Electrolyte solide.....	20
III.1.1 Fonctionnement en pile.....	21
III.1.2 Fonctionnement en électrolyseur.....	23
III.2 Electrode négative.....	24
III.2.1 Fonctionnement en pile.....	24
III.2.2 Fonctionnement en électrolyseur.....	34
III.3 Electrode positive.....	39
III.3.1 Fonctionnement en pile.....	39
III.3.2 Fonctionnement en électrolyseur.....	41
IV- Conclusion.....	42
Références.....	43
Chapitre II : Montages expérimentaux et techniques d'étude.....	51
I- Elaboration des matériaux.....	52
I.1 Introduction.....	52
I.2 Précurseurs.....	53
I.3 Voie solide.....	53
I.3.1 Broyage manuel.....	53
I.3.2 Attrition/mécano-synthèse.....	54
I.4 Voie chimique.....	55

I.4.1 Co-précipitation.....	55
I.4.2 Citrate nitrate.....	55
I.5 Traitements thermiques.....	56
I.5.1 Calcination.....	56
I.5.2 Frittage.....	58
II- Caractérisations physico-chimiques.....	59
II.1 Diffraction des rayons X.....	59
II.2 Microscopie Electronique à Balayage.....	61
III- Réactivité-stabilité.....	62
III.1 Réactivité.....	62
III.2 Stabilité.....	62
IV- Caractérisations électriques et électrochimiques.....	63
IV.1 Conductivité électrique.....	63
IV.2 Propriétés électrochimiques.....	64
IV.3 Configurations de mesure.....	65
IV.3.1 Electrodes poreuses de grande surface.....	66
IV.3.2 Electrodes denses ponctuelles.....	67
Références.....	70

Chapitre III : Effet du cérium sur les caractéristiques du matériau d'électrode

La_{0,75}Sr_{0,25}Cr_{0,5}Mn_{0,5}O₃ (LSCM).....	73
I- Introduction.....	74
II- Caractérisation structurale.....	75
II.1 LSCM.....	77
II.2 Composés CeLSCM.....	80
III- Comportement du matériau vis-à-vis des conditions d'élaboration.....	85
III.1 Détermination des conditions d'élaboration.....	85
III.1.1 Température.....	85
III.1.2 Atmosphère.....	87
III.1.3 Coefficient de dilatation thermique.....	91
III.2 Réactivité avec l'électrolyte.....	92
III.2.1 Etude par DRX.....	92
III.2.2 Affinement des paramètres de maille de CeLSCM 10 et YSZ après tests de réactivité.....	96

III.2.3 Etude de l'interdiffusion entre CeLSCM 10 et YSZ.....	97
III.2.4 Conclusions.....	100
IV-Comportement du matériau dans les conditions de fonctionnement.....	101
IV.1 Stabilité chimique et structurale.....	101
IV.1.1 Anode pour SOFC.....	101
IV.1.2 Cathode pour EHT	105
IV.1.3 Electrode à oxygène.....	107
IV.1.4 Conclusion sur les stabilités en fonctionnement.....	109
IV.2 Réactivité avec l'électrolyte dans les conditions de fonctionnement d'une anode SOFC.....	109
V- Conductivité électrique.....	111
VI- Présentation de la géométrie d'électrode utilisée pour l'évaluation du comportement électrochimique.....	117
VI.1 Introduction.....	117
VI.2 Résistance série.....	119
VI.2.1 Détermination.....	120
VI.2.2 Influence de l'atmosphère	121
VI.3 Normalisation des résistances.....	125
VI.3.1 Formule de Newman.....	125
VI.3.2 Normalisation.....	127
VII- Caractérisations en régimes stationnaire et dynamique périodique.....	130
VII.1 Influence de la géométrie.....	130
VII.2 Influence de la composition.....	139
VII.2.1 Mesures à l'équilibre.....	140
VII.2.2 Influence de la polarisation.....	147
VII.3 Conclusion.....	150
VIII- Conclusions.....	151
Références.....	153

Chapitre IV : Manganites et chromo-manganites de Sr et Ce - Familles $\text{Sr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_3$ et $\text{Sr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Mn}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$.....	159
I- Introduction.....	160
II- Caractérisation structurale.....	162
II.1 CeSM 25.....	162

II.2 CeSCM ($x = 0,25$ et $0,5$)	164
II.2.1 CeSCM 25.....	164
II.2.2 CeSCM 50.....	166
II.3 Paramètres de maille.....	167
III- Comportement du matériau dans les conditions d'élaboration de l'électrode.....	169
III.1 Stabilité chimique.....	169
III.2 Réactivité chimique.....	170
IV- Comportement du matériau en conditions de fonctionnement d'anode SOFC.....	171
IV.1 Sous 2% H_2 - 3% H_2O - Ar.....	171
IV.2 Sous 2% H_2 - Ar.....	174
V- Conductivité électrique.....	175
VI- Propriétés électrochimiques.....	180
VI.1 Résistance série.....	180
VI.2 Voltampérométrie.....	181
VI.3 Spectroscopie d'impédance complexe.....	183
VI.4 Mesures à l'équilibre.....	184
IV.5 Mesures sous polarisation.....	188
IV.6 Conclusion.....	190
VII- Conclusions.....	190
Références.....	192

Chapitre V : Substitution de Sr par Ba dans LSCM – effet de la basicité de la structure sur les propriétés électrochimiques 195

I- Introduction.....	196
II- Caractérisation structurale.....	198
III- Stabilité du matériau.....	201
III.1 Stabilité chimique.....	201
III.2 Réactivité chimique.....	203
IV- Conductivité électrique.....	204
V- Propriétés électrochimiques.....	208
V.1 Mesures à l'équilibre.....	208
V.2 Influence de la teneur en hydrogène.....	213
V.3 Mesures sous polarisation.....	214
V.4 Influence du dopant.....	216

V.5 Conclusion.....	218
VI-Conclusions.....	218
Références.....	220
Conclusions.....	223
Annexes.....	227

Introduction

Les piles à combustible (PAC) sont des systèmes de génération électrique qui convertissent directement l'énergie chimique en énergie électrique. Il s'agit de systèmes attractifs du fait de leur rendement élevé, de la flexibilité d'utilisation du combustible et de la faible pollution générée lorsqu'ils fonctionnent avec de l'hydrogène comme combustible [1]. Le cœur de pile est constitué de deux électrodes, l'anode et la cathode, séparées par une membrane d'électrolyte. L'anode est le centre de la réaction d'oxydation du combustible, et la cathode est l'électrode où se produit la réaction de réduction de l'oxygène. Pour les piles à combustible à oxyde électrolyte solide (Solid Oxide Fuel Cell), les trois matériaux céramiques sont conducteurs ioniques et/ou électroniques à hautes températures (900–1000 °C). Par rapport aux batteries classiques, les piles à combustible fournissent de plus hautes densités d'énergie et peuvent être "rechargées" plus aisément. En effet, une PAC se différencie des autres piles par le fait que les réactifs sont fournis en permanence au système. Une pile classique se décharge suite à la consommation des matériaux d'électrode, réactifs de la réaction électrochimique qui fournit le courant électrique. Dans une pile à combustible, le cœur de pile (électrodes, électrolyte) ne réagit pas et n'est pas modifié dans le temps.

Les PAC font l'objet d'un regain d'intérêt dû à la forte croissance de la demande mondiale en énergie, dans un contexte de réchauffement climatique de la planète. Cependant, l'application pratique des piles à combustible est encore limitée pour des raisons économiques, en particulier à cause des coûts élevés des différents matériaux constitutifs.

Il existe plusieurs types de piles à combustible, qui se différencient notamment par le type d'électrolyte. Les plus prometteuses semblent être les PAC à électrolyte solide. Les piles à membrane échangeuse de protons (PEMFC) qui fonctionnent à basse température (80-100 °C), sont les plus proches d'être disponibles sur le marché des applications stationnaires et portables. La seconde technologie de pile à combustible la plus développée est la pile à électrolyte oxyde solide (SOFC), dont la température de fonctionnement est plus élevée (650-1000° C). Cette technologie est encore dans une phase de recherche et développement.

Les SOFC sur lesquelles porte ce travail, sont des piles à combustible en céramique. La température élevée de fonctionnement est requise pour obtenir une conductivité ionique

suffisante de la membrane électrolytique, un solide conducteur ionique (le plus souvent conducteur anionique par les ions O^{2-}). Les SOFC présentent deux intérêts majeurs : le premier est qu'un tel fonctionnement à haute température permet, en théorie, l'utilisation de tous types de combustibles hydrocarbonés : gaz naturel (essentiellement le méthane), biogaz, méthanol, éthanol, hydrocarbures légers. En plus de cette grande flexibilité, la température élevée de fonctionnement a un second avantage : la chaleur perdue peut être utilisée pour alimenter des turbines ou pour fournir l'énergie nécessaire aux réactions endothermiques de reformage à la vapeur d'eau ou au CO_2 . Les SOFC sont principalement envisagées pour la production décentralisée d'électricité et la cogénération à usage domestique.

Actuellement, le principal combustible utilisé, l'hydrogène, provient de combustibles fossiles. La majorité des procédés industriels de production d'hydrogène font aujourd'hui appel au cracking ou au reformage des hydrocarbures. En 2003 [2], 96 % de l'hydrogène est produit par reformage d'hydrocarbures, et 20 à 30 % de la valeur du combustible est perdue dans les procédés les plus optimisés. Pour qu'une PAC soit un vrai moyen de production d'énergie propre et remplace les générateurs de puissance fonctionnant à partir des combustibles fossiles, il est nécessaire que le combustible utilisé provienne lui-même d'une source propre et renouvelable. Les deux seules sources d'hydrogène propres et durables sont l'eau et la biomasse. L'électrolyse de l'eau (à haute température notamment) et le reformage ou la thermolyse de la biomasse sèche permettent en effet la synthèse d'hydrogène « propre ». La pile SOFC a l'avantage d'être un système réversible. Elle peut devenir un électrolyseur haute température de la vapeur d'eau (EVHT), et produire de l'hydrogène à partir d'eau et d'électricité. Ce concept est particulièrement intéressant dans le cas d'un couplage avec des énergies renouvelables (photovoltaïque, éolien, hydraulique) : la disponibilité de ces énergies ne correspond pas toujours aux périodes de demande. Lorsque ces énergies sont disponibles, l'EVHT permet de produire de l'électricité et de la stocker sous forme d'hydrogène ; lorsqu'elle est nécessaire, l'électricité peut être produite à partir de l'hydrogène par l'intermédiaire de la SOFC. Le développement des matériaux pour les électrolyseurs haute température s'appuie sur la recherche sur la technologie SOFC, et peuvent par conséquent être identiques.

Le matériau d'électrode à hydrogène, l'anode dans le cas d'un fonctionnement en SOFC, est un cermet de nickel et de zircone yttrée (Ni-YSZ). Il démontre d'excellentes performances électrocatalytiques et électrochimiques pour l'oxydation de l'hydrogène et présente une conductivité électrique élevée. Le coefficient de dilatation thermique est proche

de celui de YSZ [3]. Cependant, la stabilité de la morphologie et l'évolution des performances à long terme sont des points critiques pour un cermet Ni-YSZ. Sous courant, la modification microstructurale la plus significative est l'agglomération des grains de nickel [4,5]. La perte de nickel sous forme d'hydroxydes volatiles contribue également à la baisse des performances [6]. Ces problèmes se rencontrent à la fois en fonctionnement électrolyse et pile. Ainsi, il est donc nécessaire de développer de nouveaux matériaux d'électrode à hydrogène alternatifs au cermet Ni-YSZ. Le développement d'un tel matériau doit satisfaire à de nombreux critères. Il doit être physiquement et chimiquement stable à haute température, être inerte vis-à-vis de l'électrolyte et compatible avec les caractéristiques de ce dernier (coefficient d'expansion thermique). Il doit, de plus, dans une pile SOFC, être un électrocatalyseur de l'oxydation de l'hydrogène.

Un des matériaux prometteurs pour remplacer le cermet Ni-YSZ en tant qu'électrode à hydrogène est un oxyde de structure pérovskite : un chromo-manganite de lanthane dopée au strontium ($\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$). Ce matériau est stable en conditions de fonctionnement, et démontre une conductivité électrique mixte. Les performances anodiques obtenues à 900 °C avec $(\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25})_{0,9}\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$ sont proches de celles enregistrées pour des cermets Ni-YSZ à 800 °C [7]. Elles sont encore insuffisantes pour une application directe et il est nécessaire d'améliorer l'activité catalytique du matériau pour l'oxydation de combustible, par exemple, grâce à un choix judicieux de dopants. Dans cette optique, nous avons substitué LSCM par deux cations aux propriétés prometteuses, le cérium et le baryum. Le cérium a été choisi pour son activité électrocatalytique pour l'oxydation de combustible, ce qui présente un intérêt certain en tant qu'anode SOFC. Le baryum a été retenu pour ses propriétés de basicité vis-à-vis de la réduction de la vapeur d'eau. Malheureusement, seuls les tests en fonctionnement pile pour SOFC ont été réalisés sur tous les matériaux sélectionnés. Les tests de stabilité pour les deux modes de fonctionnement sont toutefois présentés dans ce travail.

Ce mémoire se compose de cinq chapitres.

Le premier est consacré à une présentation générale du contexte de l'étude. Il décrit le fonctionnement des systèmes SOFC et EVHT et la nature des composants avec notamment les caractéristiques requises pour les matériaux de cœur de pile.

Le chapitre II décrit les moyens expérimentaux et les techniques d'étude mis en œuvre pour la synthèse, les caractérisation physico-chimique, électrique et électrochimique des trois familles de matériaux d'électrode à hydrogène choisis.

Les chapitres III et IV sont consacrés à l'influence de la substitution de LSCM par du cérium et l'influence de son état d'oxydation sur les propriétés, et le chapitre V porte sur la substitution partielle et totale du strontium par du baryum. Ces trois chapitres sont organisés de façon similaire. Dans un premier temps, la caractérisation structurale de ces nouveaux matériaux est présentée. La stabilité chimique en conditions de mise en forme et de fonctionnement est également traitée. Les propriétés électriques sont ensuite discutées, suivie de l'étude des comportements électrochimiques. La caractérisation électrochimique a été réalisée sur une géométrie d'électrode originale, des électrodes ponctuelles qui permettent une réelle comparaison de l'influence de l'élément substitué et la compréhension du mécanisme réactionnel.

Références

- [1] V.V. Kharton, A.P. Viskup, I.P. Mazorau, E.N. Naumovich, *Materials Letters*, 57 (2003) 3017-3021
- [2] S. Tao, J.T.S. Irvine, *Journal of The Electrochemical Society*, 151 (2004) A252-A259
- [3] J. Larminie, A. Dicks, "Fuel Cell Systems Explained", 2nd ed., John Wiley and Sons Ltd, Wiltshire (2000) 308 pages.
- [4] T. Iwata, *Journal of the Electrochemical Society*, 143 (1996) 1521-1525.
- [5] D. Simwonis, F. Tietz, D. Stöver, *Solid State Ionics*, 132 (2000) 241-251.
- [6] A. Gubner, H. Landes, J. Metzger, H. Seeg, R. Stübner, , in: U. Stimming, S.C. Singhal, T. Tagawa, W. Lehnert (Eds.), *Proceedings of the Fifth International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells (SOFC-V)*, Aachen, Germany, 2-5 juin 1997, p. p.844-850.
- [7] S. Tao, J.T.S Irvine, in: S. C. Singhal, M. Dokiya (Eds.), *Solid Oxide Fuel Cells VIII*, PV 2003-07, p. 793-802, *The Electrochemical Society Proceedings Series*, Pennington, NJ (2003).

Chapitre I : Contexte de l'étude

I Introduction

I.1 Situation énergétique mondiale

L'un des défis essentiels du 21^{ème} siècle sera de faire face à une demande croissante en énergie tout en assurant le développement durable de la planète. Dans les années à venir, l'augmentation de la population mondiale et l'accroissement du revenu moyen par habitant devraient entraîner une hausse de la demande en énergie primaire de plus de 50 %, une prévision qui reste chargée d'incertitudes tant il est difficile d'évaluer avec précision l'évolution des populations, des économies, des modes de vie, des technologies, voire les évolutions géopolitiques. En 2005, 80% de la consommation mondiale provenaient d'énergies non renouvelables, notamment de combustibles fossiles (houille, pétrole, gaz naturel), et de combustibles nucléaires (Figure I-1).

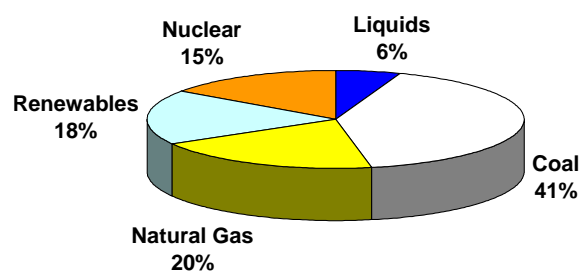


Figure I- 1 : consommation énergétique mondiale en 2005 [1].

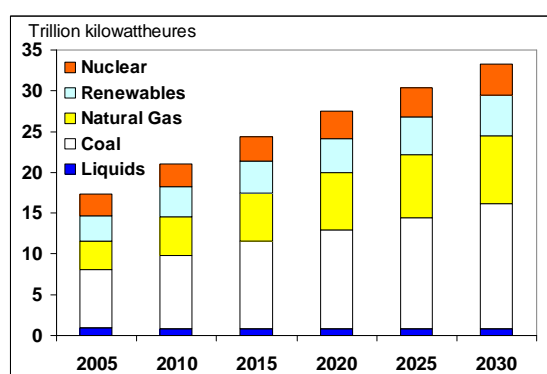


Figure I- 2 : évolution des parts de production d'électricité par type de combustible au niveau mondial. Sources : pour 2005 [2], projections [3].

Les énergies fossiles sont donc largement utilisées, et leur consommation ne cesse d'augmenter. Parallèlement, la consommation mondiale d'énergie primaire est en

augmentation constante. D'après différentes projections, les besoins énergétiques doubleront en 2020 par rapport à 1970, et tripleront à la fin du 21^{ème} siècle. La Figure I-2 présente l'évolution des parts de production d'électricité au niveau mondial par type de combustible entre 2005 et 2030.

La croissance annoncée de la demande énergétique pose des questions essentielles pour le développement durable de la planète. Les premières décisions politiques au niveau mondial ont été prises lors du sommet de Kyoto en 1997, lorsque la convention cadre des Nations Unies sur les changements climatiques a été signée [3]. Le protocole de Kyoto est entré en vigueur en 2005. Tous les pays membres de la convention climat se sont collectivement engagés à prendre des mesures de précaution pour prévoir, prévenir ou atténuer les causes des changements climatiques et en limiter les effets néfastes. Ce protocole propose un calendrier de réduction des émissions des six gaz à effet de serre qui sont considérés comme la cause principale du réchauffement climatique des cinquante dernières années.

L'augmentation de la consommation énergétique, la diminution des réserves d'énergies fossiles et la politique de développement durable sont des facteurs qui vont entraîner le façonnement d'un nouveau paysage énergétique mondial. Le développement d'une nouvelle génération de réacteurs nucléaires de fission, l'emploi de l'hydrogène comme vecteur énergétique et l'utilisation plus systématique d'énergies renouvelables font partie des solutions de cette équation. A plus long terme, il est également possible d'entrevoir comme autres issues le développement de la fusion nucléaire, et l'application de la supraconductivité pour le transport et le stockage de l'électricité. Dans ce travail, le système étudié s'appuie sur l'utilisation de l'hydrogène comme vecteur énergétique.

I.2 La solution hydrogène

Le vecteur hydrogène est perçu comme l'une des solutions les plus propres. Il s'agit d'un gaz non toxique et très énergétique, capable de produire de la chaleur par combustion directe avec, comme seuls résidus, de l'eau et des oxydes d'azote lorsque l'air est utilisé comme comburant. Le di-hydrogène est également capable de fournir de l'électricité par réduction électrochimique dans une pile à combustible. L'électricité et l'hydrogène peuvent être vus comme deux vecteurs d'énergie complémentaires et interchangeables. En effet, l'énergie électrique peut être stockée grâce à l'électrolyse de la vapeur d'eau qui permet la production d'hydrogène. Le système réversible pile à combustible/électrolyseur est particulièrement intéressant s'il est couplé à des moyens de production d'énergie qui ne

correspondent pas toujours à la demande. Les énergies renouvelables appartiennent à cette catégorie puisqu'elles sont intermittentes (les panneaux solaires ne fonctionnent que le jour) et les périodes de production d'électricité ne sont pas forcément les mêmes que les périodes d'utilisation. Ainsi, l'électrolyse de la vapeur d'eau peut par exemple être couplée à un réacteur nucléaire dont il est difficile de moduler la quantité d'électricité produite avec la demande.

Les systèmes réversibles existants sont basés sur les recherches intensives réalisées ces vingt dernières années sur la technologie des piles à combustible. Ces piles sont des systèmes de génération de puissance électrique qui convertissent directement l'énergie chimique en énergie électrique et en chaleur. Il existe différents types de piles à combustible, mais toutes ont en commun l'utilisation possible d'hydrogène comme combustible. Il s'agit de systèmes attractifs du fait de leur rendement élevé, de la flexibilité d'utilisation du combustible et de la faible pollution générée [4]. Les applications sont variées, des centrales électriques aux téléphones portables. Comparées aux batteries normales, les piles à combustible fournissent de plus hautes densités d'énergie et peuvent être "rechargées" plus aisément. Cependant, l'application pratique des piles à combustible est encore limitée pour des raisons économiques, en particulier à cause des coûts élevés des différents composants. Une pile à combustible est constituée de trois parties principales : une anode (ou électrode négative) et une cathode (ou électrode positive) qui sont disposées de part et d'autre d'une membrane d'électrolyte (Figure I-3). L'hydrogène (combustible gazeux) est fourni du côté anodique de façon continue, et un oxydant (par exemple l'oxygène de l'air) est introduit dans le compartiment cathodique.

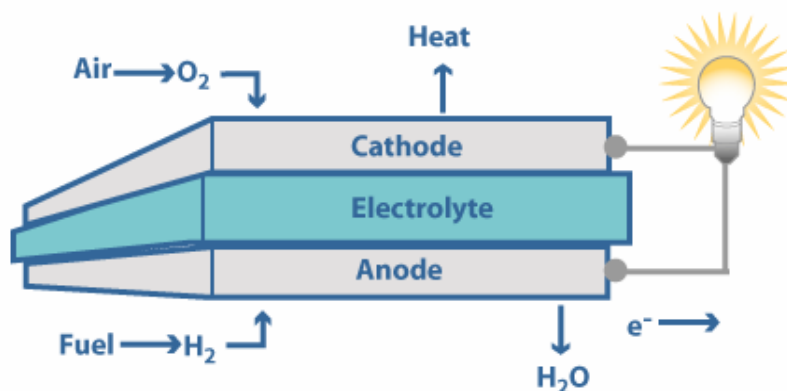


Figure I- 3 : représentation schématique d'une pile à combustible.

Les cinq principaux types de piles à combustible sont: les piles à combustible alcaline (AFC), les piles à combustible à membrane polymère (PEMFC), les piles à combustible acide phosphorique (AFC), les piles à combustible à carbonates fondus (MCFC) et les piles à combustible à oxydes solides (SOFC) [5].

L'électrolyseur de la vapeur d'eau est le système inverse de la pile à combustible : de la vapeur d'eau est fournie côté cathodique (qui est alors l'électrode négative), et de l'oxygène est formé à l'anode (ou électrode positive). L'hydrogène est obtenu à la cathode. Deux technologies sont particulièrement appliquées à l'électrolyse de l'eau : les PEMFC et les SOFC. Ce travail est basé sur les piles à combustible à oxyde électrolyte solide et les principes de fonctionnement de ce type de pile et du système inverse correspondant (l'électrolyseur de la vapeur d'eau à haute température : EVHT) sont décrits plus en détails dans la suite. L'accent sera mis sur les membranes conductrices anioniques, et plus particulièrement sur la zircone yttrée c'est-à-dire stabilisée à l'oxyde d'yttrium (YSZ).

II Pile et électrolyseur

II.1 Pile à combustible à oxyde électrolyte solide

Les matériaux céramiques utilisés réduisent la corrosion et éliminent certains problèmes liés à l'électrolyte comme ceux apparaissant pour les PEMFC (gestion de l'eau, par exemple). La température de fonctionnement d'une SOFC (entre 700 et 1000 °C) correspond à une conductivité ionique de l'électrolyte élevée et à des cinétiques réactionnelles suffisantes pour l'application choisie. Les gaz produits sont idéaux pour une utilisation en co-génération. La chaleur fournie peut être utilisée pour alimenter des turbines ou pour fournir l'énergie nécessaire aux réactions endothermiques de reformage à la vapeur d'eau ou au CO₂. Le fonctionnement à haute température supprime le besoin d'utiliser des catalyseurs basés sur des métaux précieux et permet également le reformage interne du combustible, ce qui rend possible, en théorie, l'utilisation de tout type de combustible hydrocarboné. Le coût lié à l'addition d'un reformeur externe est ainsi évité.

II.1.1 Principe de fonctionnement

Une pile à combustible est un système qui convertit directement l'énergie chimique en énergie électrique. Cette énergie est disponible pour fournir un travail, comme le déplacement des électrons dans un circuit externe, en négligeant le travail réalisé par les changements de

pression et/ou de volume [6]. La Figure I-4 représente le principe de fonctionnement d'une SOFC utilisant l'hydrogène comme combustible. Les molécules H_2 sont oxydées à l'anode (réaction [I.1]). Les électrons produits servent alors à la réduction des molécules O_2 en ions O^{2-} à la cathode (réaction [I.2]). La réaction globale correspond à la production de vapeur d'eau (réaction [I.3]). Le flux de charges électroniques à travers le circuit électrique externe est compensé par le flux de courant ionique à travers la membrane d'électrolyte.

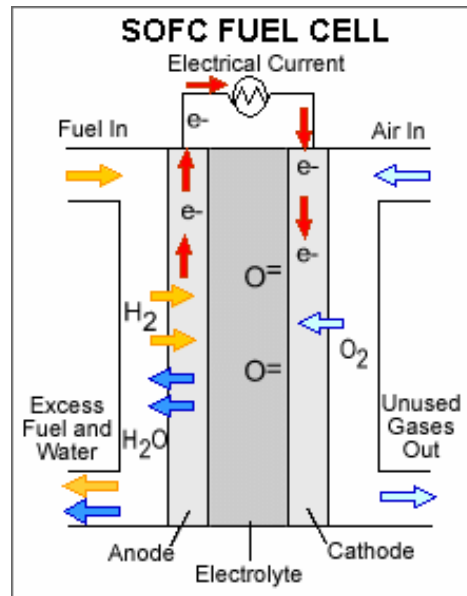
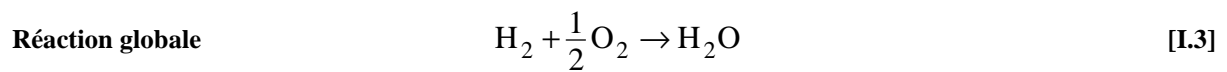
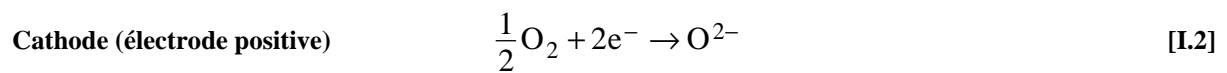
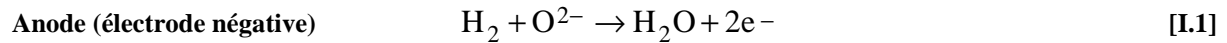


Figure I- 4 : principe de fonctionnement d'une SOFC.



A l'équilibre thermodynamique ($I = 0$), la différence entre les potentiels électrochimiques de l'oxygène dans les compartiments anodique et cathodique entraîne l'existence d'une différence de potentiel exprimée par la loi de Nernst :

$$E_{th} = -\frac{\Delta G^o}{2 \times F} + \frac{R \times T}{2 \times F} \ln \left(\frac{a_{H_2} \times (a_{O_2})^{\frac{1}{2}}}{a_{H_2O}} \right) \quad [I.4]$$

où ΔG° , R , T , F et a_i représentent respectivement l'enthalpie libre standard de formation de l'eau, la constante des gaz parfaits, la température du système, la constante de Faraday, l'activité de l'espèce i .

Dans les conditions idéales, l'expression [I.4] devient :

$$E_{th} = -\frac{\Delta G^\circ}{2 \times F} + \frac{R \times T}{2 \times F} \ln \left(\frac{P_{H_2} \times (P_{O_2})^{\frac{1}{2}}}{P_{H_2O}} \right) \quad [I.5]$$

où P_{H_2} , P_{H_2O} et P_{O_2} sont les pressions partielles des gaz dans les compartiments anodique ou cathodique.

En fonctionnement sous hydrogène, la différence de potentiel à l'équilibre est une fonction décroissante de la température.

II.1.2 Phénomènes de surtension

L'intervention de phénomènes de transport de matière, de transport et de transfert de charges sous courant conduit à la dissipation d'une partie de l'énergie disponible et correspond à une diminution de la force électro-motrice (fem) de la cellule par rapport à la valeur thermodynamique liée à l'existence de surtensions. Les pertes dues à l'électrolyte (chute ohmique) traduisent la résistance du matériau à la migration électrique des ions oxydes. Cette résistance dépend de la nature du matériau, de son épaisseur et de la température. Les différentes surtensions imputables aux processus ayant lieu aux électrodes sont plus complexes. En effet, elles peuvent être attribuées simultanément à des phénomènes de type ohmique (du fait d'une trop faible conductivité électronique de l'électrode) et à des processus faradiques (transfert de charges) ou non faradiques (transport de matière).

Dans le cas d'un processus faradique, la surtension d'électrode est dite d'activation. Son amplitude dépend du processus de transfert de charges, de l'aire géométrique de l'interface associée, de l'activité électrocatalytique du matériau vis-à-vis de la phase gazeuse environnante et de la température. Les surtensions d'activation anodique et cathodique sont reliées classiquement à la densité de courant par l'intermédiaire de la relation de Butler-Volmer. Aucune limitation de la cinétique réactionnelle n'est attendue dans ce cas simple (Figure I-5).

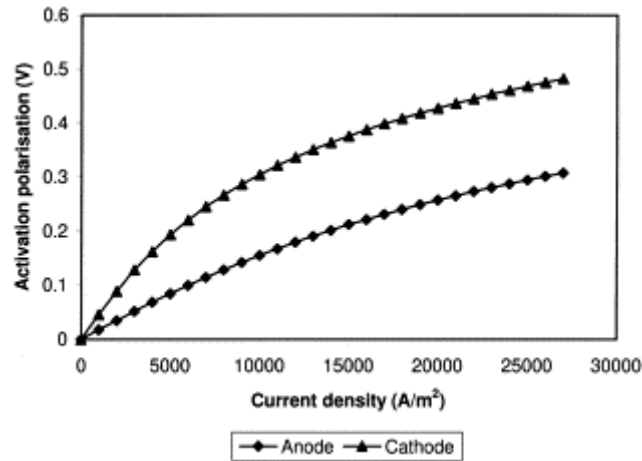


Figure I- 5 : surtension d'activation pour chaque électrode en fonction de la densité de courant, calculée à 800 °C [7].

En présence de processus de transport de matière (diffusion en phase gazeuse, diffusion surfacique, diffusion volumique), la surtension associée est dite surtension de concentration. Son amplitude dépend de la morphologie de l'électrode (porosité, taille des pores, tortuosité), de la composition du matériau d'électrode et de celle de la phase gazeuse environnante ainsi que de la température. Il est possible de relier sa valeur aux coefficients de diffusion des différentes espèces impliquées dans le mécanisme réactionnel et aux caractéristiques morphologiques du matériau d'électrode [7]. L'intervention de tels processus peut conduire à une limitation de la cinétique réactionnelle sous forts courants (Figure I-6).

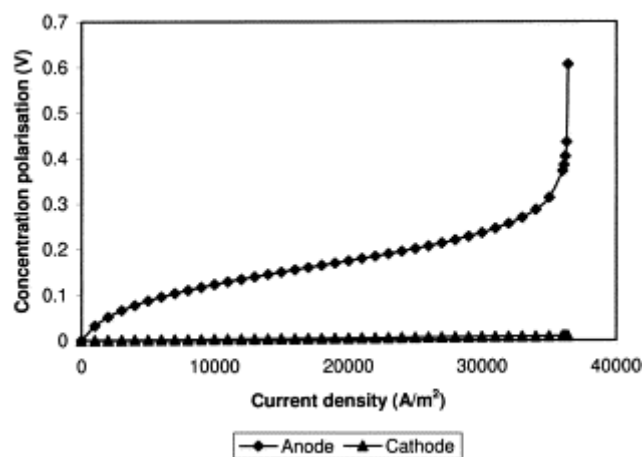


Figure I- 6 : surtensions de concentration calculées pour une cellule à anode support à 800 °C [7].

L'expression de la fem de la cellule devient alors :

$$E = E_{th} - IR - \eta_c - \eta_a \quad [I.6]$$

où I est le courant traversant la cellule, R la résistance électrique de la cellule, et η_c et η_a les surtensions associées respectivement à la cathode et à l'anode.

La prise en compte des différentes dissipations possibles (relation [I.6]) aboutit à l'allure générale d'une courbe de polarisation d'une SOFC (Figure I-7). La valeur du potentiel à l'abandon (OCV : Open Circuit Voltage) peut être inférieure à celle du potentiel thermodynamique E_{th} , du fait par exemple de la présence d'impuretés à la cathode. Lorsque la pile fonctionne, la diminution de la fem de la cellule aux faibles valeurs de densités de courant est majoritairement due aux polarisations d'activation, et celle observée pour des valeurs de densités de courant élevées provient surtout des polarisations de concentration. Le phénomène prépondérant au niveau de la partie linéaire de l'évolution est la chute de potentiel due aux pertes ohmiques.

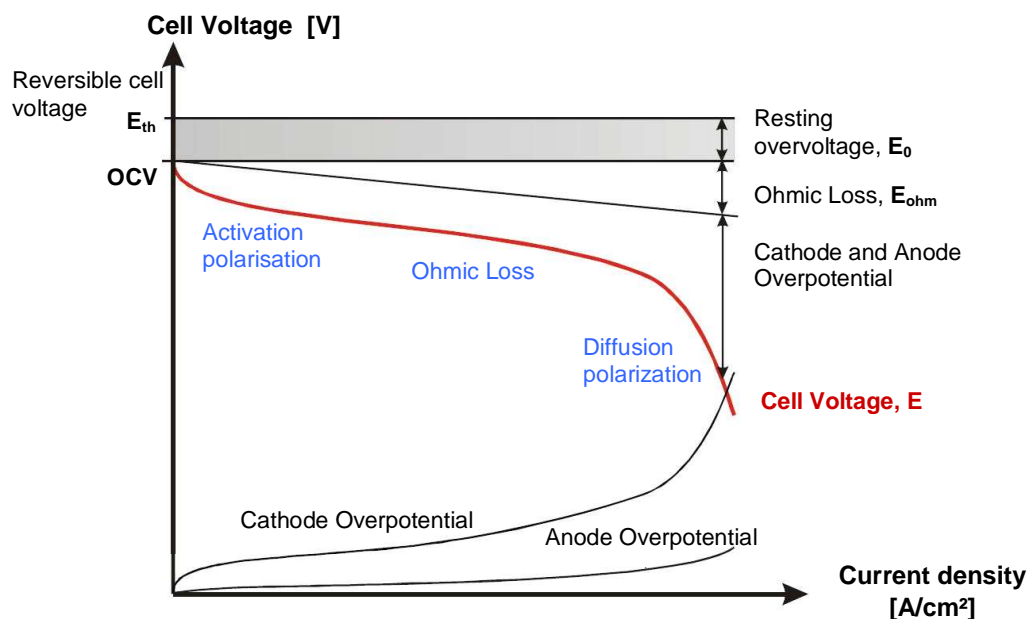


Figure I- 7 : courbe de polarisation théorique d'une SOFC [8].

II.2 Electrolyseur à haute température de la vapeur d'eau

Cette technologie a été considérée comme une alternative intéressante à l'électrolyse alcaline dès les années 1980 [9], mais son développement a été freiné par les prix bas des combustibles fossiles vers les années 1990. Plusieurs facteurs ont relancé la technologie des

EVHT, parmi lesquels les améliorations récentes de la technologie des SOFC, et l'intérêt général pour l'hydrogène en tant que vecteur énergétique dans le contexte énergétique actuel [10].

L'électrolyse de la vapeur d'eau à haute température peut être décrite globalement comme étant le procédé inverse de la pile à combustible de type SOFC (Figure I-8), lequel est en principe réversible [11]. Dans une SOFC, deux molécules d'hydrogène s'associent à une molécule d'oxygène pour former deux molécules d'eau et produire de l'électricité (relation [I.3]). A l'inverse, dans un électrolyseur à haute température, la molécule d'eau se dissocie sous l'effet d'un courant électrique et d'un apport de chaleur pour former de l'hydrogène et de l'oxygène (relation [I.9]). La réduction de la vapeur produit de l'hydrogène et des ions O^{2-} (relation [I.7]). Ces ions migrent alors vers l'anode où leur oxydation mène à la formation d'oxygène (relation [I.8]).

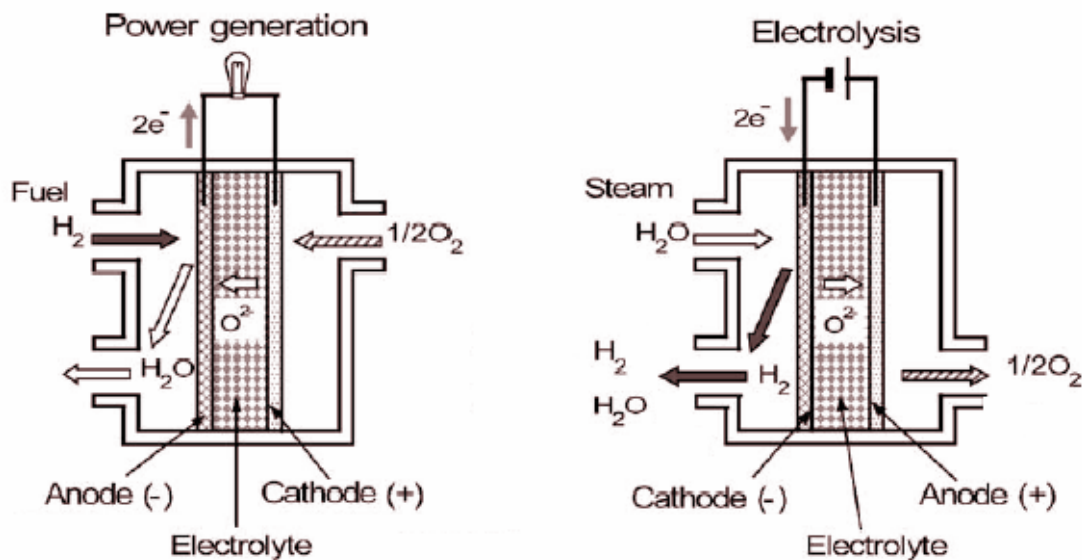
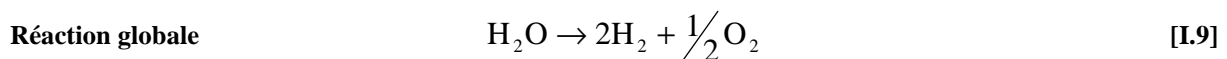
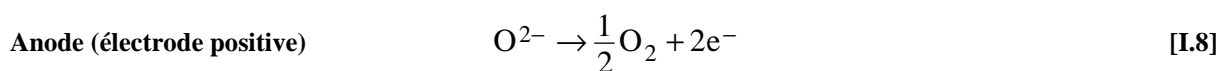
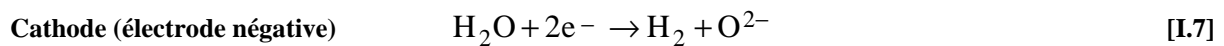


Figure I- 8 : principe de fonctionnement en mode SOFC (à gauche) et en mode EVHT (à droite) [12].



L'électrolyse est une réaction endothermique et non spontanée. L'énergie électrique minimum nécessaire pour la réaction d'électrolyse est égale à la variation d'énergie libre ΔG de la réaction de décomposition de l'eau. Dans les conditions idéales, la différence de

potentiel thermodynamique ($I = 0$) aux bornes de la cellule d'électrolyse obéit à la loi de Nernst :

$$E_{th} = -\frac{\Delta G^\circ}{2 \times F} - \frac{R \times T}{2 \times F} \ln \left(\frac{P_{H_2} \times (P_{O_2})^{\frac{1}{2}}}{P_{H_2O}} \right) \quad [1.10]$$

où P_{H_2} , P_{H_2O} et P_{O_2} sont les pressions partielles des gaz dans les compartiments cathodique et anodique et ΔG° l'enthalpie libre standard de la réaction de décomposition de l'eau. R , T et F représentent la constante des gaz parfaits, la température du système et la constante de Faraday.

Les variations d'enthalpie ΔH et d'entropie ΔS de la réaction de décomposition de l'eau sont des grandeurs positives et, en première approximation, indépendantes de la température. La différence de potentiel thermodynamique diminue lorsque la température augmente. L'hydrogène se forme à l'électrode négative dès qu'une différence de potentiel U supérieure à E_{th} est appliquée à la cellule.

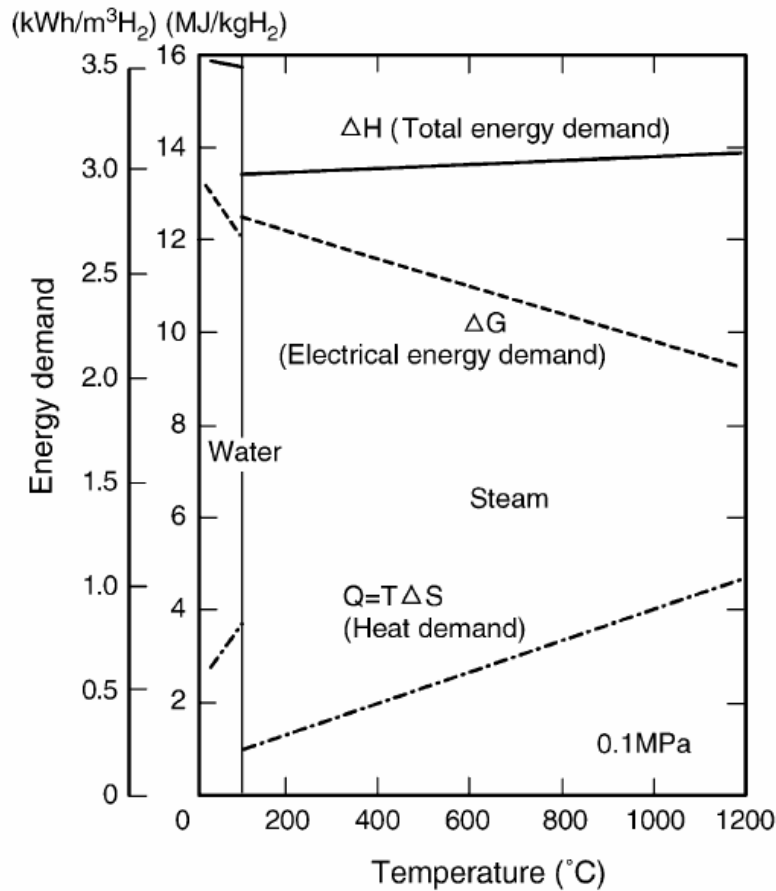


Figure I- 9 : thermodynamique de l'électrolyse de l'eau [13].

Le terme ΔG représente l'énergie électrique à fournir, et $T\Delta S$ la quantité de chaleur nécessaire à la réaction (Figure I-9). A haute température, cette énergie thermique apporte une partie de l'énergie totale à fournir pour la dissociation de la molécule d'eau. Cette valeur relativement élevée permet de diminuer les besoins électriques du système. La part d'énergie qu'il est possible de fournir sous forme de chaleur augmente avec la température de fonctionnement du système. Plus précisément, le rapport $\frac{\Delta H}{\Delta G}$ passe de 93 % à 100 °C à environ 70 % à 1000 °C [12]. Par exemple, l'énergie totale à fournir à basse température (80 °C) est de 4,6 kWh_{électrique}.N.m⁻³ d'hydrogène alors que l'électrolyse haute température nécessite 2,6 à 3,2 kWh_{électrique}.N.m⁻³ d'hydrogène suivant le potentiel appliqué [14].

Le passage du courant génère de la chaleur à l'intérieur de la cellule par effet Joule (phénomène lié à la résistance interne de la cellule). Cette quantité de chaleur est égale à $(E_{th} - U) \cdot I$. Si la différence de potentiel U appliquée aux électrodes est égale à $\Delta H/(nF)$, la chaleur générée par effet Joule par unité de temps dans la cellule s'exprime par :

$$(E_{th} - U)I = \left(\frac{\Delta G}{2F} - \frac{\Delta H}{2F}\right)I = -\left(\frac{T\Delta S}{2F}\right)I \quad [I.11]$$

Il s'agit de la différence de potentiel pour laquelle la réaction endothermique de dissociation de l'eau est compensée par les pertes par effet Joule dans la cellule d'électrolyse. Le rapport $\frac{\Delta H}{2F}$ est appelé potentiel neutre thermique E_{tn} [15]. Selon la valeur de U par rapport à E_{tn} , trois modes de fonctionnement sont possibles : si U est égale à E_{tn} (1283, 1286 et 1289 mV respectivement à 700, 800 et 900 °C), le caractère endothermique de la réaction de dissociation de l'eau est compensé par les pertes par effet Joule dans la cellule d'électrolyse (fonctionnement autothermique). Si $U > E_{tn}$, la quantité de chaleur dissipée par effet Joule est supérieure à celle requise par la réaction endothermique. Cette énergie supplémentaire peut servir à porter la vapeur d'eau à la température de fonctionnement de l'électrolyseur. Si $E_{th} < U < E_{tn}$, il est nécessaire de fournir une énergie supplémentaire sous forme de chaleur, par surchauffage des gaz en entrée par exemple. Ce mode de fonctionnement est adapté au couplage avec une centrale nucléaire de type HTR (High Temperature Reactor) dans laquelle une source de chaleur haute température et une source d'électricité sont simultanément disponibles.

III Composants élémentaires

Quelle que soit l'application envisagée, une cellule élémentaire est constituée de trois composants : les deux électrodes et la membrane d'électrolyte. Les matériaux utilisés doivent répondre à un certain nombre de critères. Ils doivent présenter une stabilité chimique et microstructurale en température et dans l'atmosphère considérée dans les conditions de fonctionnement et de synthèse. L'électrode à hydrogène doit également présenter une stabilité rédox, c'est-à-dire supporter les changements d'atmosphère, dans les conditions de fonctionnement. Un autre aspect de la stabilité est la constance de l'intégrité de la structure sur l'échelle entière de températures auxquelles le composant est exposé, c'est-à-dire depuis la température de frittage pendant la mise en forme à celle de fonctionnement, ainsi qu'à la température ambiante à la fin des cycles de fonctionnement.

Les matériaux en contact doivent être compatibles chimiquement et mécaniquement. Cette compatibilité implique l'absence de réactions à l'état solide (interdiffusion des éléments de chaque composant et/ou, pire, formation de nouvelles phases) qui peuvent interférer avec les fonctionnalités de l'électrode. Leur utilisation requiert également une correspondance de certaines propriétés, telles que le retrait pendant le frittage et le coefficient de dilatation thermique afin de minimiser les contraintes pendant les variations de température ou d'atmosphère.

Les caractéristiques principales des électrodes sont:

- une bonne activité électrocatalytique pour la ou les réactions qui se produisent à cette électrode de façon à limiter la surtension d'activation ;
- l'existence d'une conductivité ionique qui permet l'extension géométrique de la zone réactionnelle effective dans le volume de l'électrode [16,17,18,19] ;
- une conductivité électronique la plus élevée possible afin d'améliorer le collectage des électrons échangés au cours des réactions électrochimiques ;
- une porosité ouverte élevée pour favoriser le transport de matière en phase gazeuse tout en conservant une percolation électrique suffisante ;
- l'anode d'une SOFC doit être flexible dans l'utilisation du combustible et chimiquement résistante au dépôt de carbone et à la sulfuration (impureté ou agent odorant du gaz naturel/de ville).
- la couche anodique (qui sert généralement de support mécanique à la cellule élémentaire) doit être facile à réaliser et idéalement constituée d'un matériau relativement peu coûteux pour être encore plus attractive [19].

De fortes synergies existent dans les spécificités requises des matériaux en modes pile et électrolyse. Le choix des matériaux pour l'électrolyse à haute température de la vapeur d'eau se fait dès lors naturellement en considérant les matériaux développés pour les SOFC. De nombreux efforts ont été réalisés dans ce domaine ces dernières années, notamment au niveau de l'étude de paramètres comme la conductivité, l'activité catalytique, la correspondance des coefficients de dilatation thermique ou encore les méthodes de synthèse et les techniques de mise en forme.

Toutefois, il existe des différences entre les deux systèmes au niveau des contraintes liées à l'utilisation. Par exemple, la porosité optimale en mode électrolyse est différente de celle définie en mode pile puisqu'il peut y avoir des problèmes de diffusion de la vapeur d'eau dans le volume de la cathode. De même, la production importante d'oxygène dans le compartiment anodique peut entraîner des surpressions gazeuses locales et aboutir à la délamination de l'électrode. Par conséquent, les performances des matériaux n'évoluent pas de façon identique suivant le mode de fonctionnement. Par exemple, les performances d'une cellule de SOFC mettant en œuvre un cermet Ni-YSZ comme anode et une cathode basée sur LSM ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$) sont plus élevées qu'en mode électrolyse [10,20] : la densité de courant obtenue à 900 °C avec une cellule complète O_2 , LSM/YSZ/Ni-YSZ, (40% H_2 - 60% H_2O) à $|\eta| = 0,5 \text{ V}$ est de $-0,15 \text{ A.cm}^{-2}$ environ en mode électrolyse et $+0,45 \text{ A.cm}^{-2}$ environ en mode pile [20]. A l'inverse, les pertes de polarisation d'une cellule avec une électrode négative de platine et une électrode positive de LSCo sont plus faibles en mode électrolyse qu'en mode pile : la densité de courant obtenue à 1000 °C avec une cellule complète O_2 ($P_{\text{O}_2} = 1,01 \times 10^5 \text{ Pa}$), LSCo/YSZ/Pt ($\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$) à $|\eta| = 0,5 \text{ V}$ est de $-0,17 \text{ A.cm}^{-2}$ environ en mode électrolyse ($\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2 = 10$ côté cathode) et $+0,08 \text{ A.cm}^{-2}$ environ en mode pile ($P_{\text{O}_2} = 2,94 \times 10^{-14} \text{ Pa}$ côté anode) [11].

Ainsi, même si les matériaux constituant actuellement les cellules d'électrolyse sont similaires aux matériaux traditionnels des SOFC, le choix d'un matériau d'électrode de système réversible est délicat et il est nécessaire de les tester pour chaque mode de fonctionnement. Les principaux matériaux étudiés sont présentés ci-dessous.

III.1 Electrolyte solide

Les principaux requis de la membrane d'électrolyte solide sont les suivants : (i) elle doit être la plus dense possible afin de séparer les gaz des compartiments anodique et cathodique ; (ii) elle doit permettre la migration électrique des ions oxyde nécessaires aux

réactions électrochimiques, c'est-à-dire présenter une conductivité ionique élevée dans le plus vaste domaine de pressions partielles d'oxygène ; (iii) sa conductivité électronique doit être la plus faible possible, toujours pour les mêmes P_{O_2} ; (iv) ce matériau doit être chimiquement stable vis-à-vis des deux atmosphères gazeuses. Enfin, (v) de bonnes propriétés thermiques et mécaniques sont indispensables pour résister aux chocs thermiques et au fluage.

La température de fonctionnement d'un assemblage est souvent définie par la valeur de la conductivité ionique de l'électrolyte.

III.1.1 Fonctionnement en pile

Les matériaux d'électrolyte typiques sont basés sur des solutions solides de type $MO_2 - M'_2O_3$ ($M = Zr, Ce$ et $M' = Y, Sc$ ou un élément appartenant au groupe des lanthanides). La conductivité ionique de ces matériaux augmente avec le taux de dopant jusqu'à un maximum puis diminue, comme par exemple pour Y_2O_3 . Une variation antagoniste de l'énergie d'activation du processus de conduction est observée (Figure I-10) [21].

Parmi les matériaux à base de zircone, la conductivité la plus élevée est obtenue avec le scandium (Tableau I-1). Cependant, pour des raisons économiques, le matériau d'électrolyte le plus utilisé est la zircone stabilisée à l'oxyde d'yttrium, notée YSZ ($ZrO_2 + 4$ à 10 % molaire de Y_2O_3). La conductivité du composé 8YSZ (8 % molaire de Y_2O_3) est comprise entre $0,1$ à $0,18 \text{ S.cm}^{-1}$ à 1000°C et varie de $0,03$ à $0,05 \text{ S.cm}^{-1}$ à 800°C [22]. La zircone est stable en atmosphère oxydante et en atmosphère réductrice, et présente une bonne résistance mécanique (environ 280 MPa à 900°C [23]). Le coefficient de dilatation thermique moyen (TEC : Thermal Expansion Coefficient) de YSZ est égal à $10,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [19].

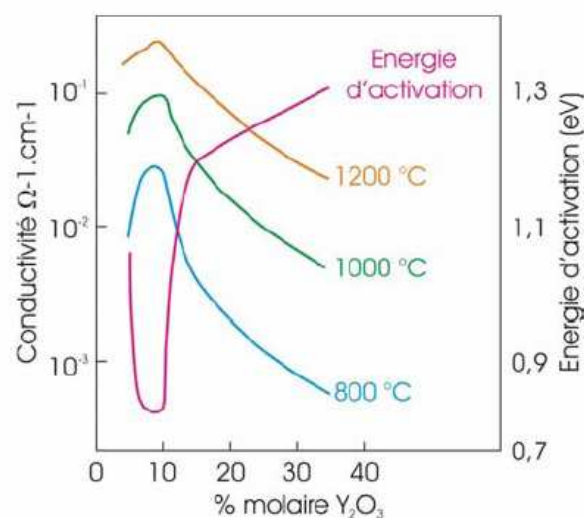


Figure I- 10 : influence du taux de substituant sur la conductivité ionique pour la famille YSZ [21].

Tableau I- 1 : différents substituants de la zircone [24].

Dopant	Composition / % molaire	Conductivité à 1000°C / S.cm ⁻¹	Energie d'activation / kJ.mol ⁻¹
Nd ₂ O ₃	15	0,014	104
Sm ₂ O ₃	10	0,058	92
Y ₂ O ₃	8	0,10	96
Yb ₂ O ₃	10	0,11	82
Sc ₂ O ₃	10	0,25	62

D'autres oxydes céramiques ont été proposés comme matériau d'électrolyte : la cérine gadolinée CGO ($\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$) ou yttrée YDC ($\text{Ce}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-\delta}$) et les matériaux de structure pérovskite à base de LaGaO_3 . Parmi les matériaux à base de cérine, la conductivité ionique la plus élevée est obtenue en substituant le cérium par du gadolinium : la conductivité de $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ à 650 °C est de $2 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ [25]. Cette conductivité est plus élevée que celle de YSZ à la même température ($8 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ [26]). Toutefois, la réduction partielle des cations Ce^{4+} en Ce^{3+} de CGO au-dessus de 600 °C pour des pressions partielles d'oxygène faibles entraîne à la fois la formation de trous d'électrons, et donc une conductivité électronique de type n non négligeable, ainsi qu'une expansion de la maille cristalline [27]. Ces matériaux ne sont donc pas adaptés pour fonctionner aux températures typiques des systèmes SOFC/EVHT (de 800 à 900 °C), mais ils être utilisés dans des systèmes IT-SOFC (Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cell) de température de fonctionnement d'environ 500 à 600 °C. Enfin, CGO présente un autre inconvénient : sa résistance mécanique est faible, ce qui rend difficile son utilisation comme électrolyte fin support [28].

Des matériaux de structure pérovskite ont également été étudiés comme, par exemple, les solutions solides basées sur LaGaO_3 . Le lanthane peut être partiellement substitué par Sr, Ca ou Ba et le gallium par Mg, In, Al ou Zn. Le gallate de lanthane LSGM ($\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$) présente une conductivité ionique plus élevée que celle de YSZ ($0,17 \text{ S.cm}^{-1}$ à 800 °C) [29,30]. Mais l'utilisation de ce type de matériau est rendue difficile pour deux raisons principales : la faible disponibilité du gallium et la température de synthèse élevée de ce matériau. De plus, LSGM n'est pas tout à fait stable en mode pile du fait de la réduction des ions gallium sous atmosphère réductrice et de la ségrégation de la phase cristalline à haute température [31].

III.1.2 Fonctionnement en électrolyseur

Comme pour les piles SOFC, la zircone yttrée est de très loin le matériau d'électrolyte le plus répandu pour l'application envisagée. Des matériaux alternatifs sont toutefois décrits dans la littérature [11,32,33,34], et le choix de l'électrolyte peut influencer les performances des électrodes suivant sa conductivité ionique. Par exemple, le remplacement de YSZ par de la zircone scandiée (ScSZ) améliore les performances d'une cathode constituée d'un cermet Ni-SDC (SDC : Samaria Doped Ceria). La surtension de la cathode Ni-SDC (17 vol.% de Ni) à 800°C sous H₂/H₂O (P_{H₂O} = 0,6 atm) est d'environ -0,2 V avec un électrolyte ScSZ et -0,4 V avec un électrolyte YSZ [34]. De même, la substitution de YSZ par SDC améliore également les performances des électrodes : la densité de courant obtenue à 1000 °C avec une cellule complète O₂ (P_{O₂} = 1,01 x 10⁵ Pa), LSCo/électrolyte/Pt, H₂/H₂O (P_{H₂} = 3,3 x 10⁻¹⁴ Pa) à $|\eta| = 0,5$ V est de - 0,2 A.cm⁻² environ avec YSZ et - 0,75 A.cm⁻² environ avec SDC [11]. Par contre, dans le cas de la cérine dopée, le potentiel élevé entraîne inévitablement la réduction du Ce⁴⁺ en Ce³⁺, d'où une diminution du nombre de transfert ionique de la membrane d'électrolyte. Par conséquent, la vitesse de production de H₂ est beaucoup trop faible et la cérine ne semble pas pouvoir être utilisée comme électrolyte dans un électrolyseur à haute température de la vapeur d'eau. Enfin, le gallate de lanthane substitué par Sr et Mg (LSGM) a été testé en fonctionnement en électrolyseur [32]. L'utilisation de ce matériau nécessite toutefois des modifications de l'électrode négative à base de nickel afin d'éviter la formation de la phase LaNiO₃ [35,36,37,38].

Actuellement, le matériau le plus utilisé comme électrolyte en mode électrolyse est YSZ. Mais deux propriétés particulières de ce matériau peuvent altérer les performances d'une cellule mettant en œuvre cet électrolyte solide [39] :

- A haute température, la vapeur d'eau peut s'insérer dans le volume de la zircone selon la réaction suivante :



Cette réaction doit conduire à une augmentation de la résistance ionique de l'électrolyte et à une perméabilité de cette membrane à l'hydrogène.

- Une réaction rédox dans YSZ a lieu vers -1450 mV/air. Par conséquent, l'application d'une différence de potentiel trop importante peut entraîner la réduction de la membrane d'électrolyte.

Dans les deux cas, une diminution du rendement faradique peut être attendue.

Même si l'électrolyte solide doit être le plus conducteur ionique possible ($\sigma > 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$), une partie de l'énergie dissipée par effet Joule contribue à la constance de la température de fonctionnement. Le choix de son épaisseur est un compromis entre la diminution de la résistance électrique et les variations d'autres paramètres physiques tels que la résistance mécanique et la perméabilité aux gaz. La diminution de l'épaisseur de la membrane d'électrolyte en mode électrolyse permet d'augmenter le rendement énergétique. Cependant, si la valeur de la résistance globale de la cellule est très faible, des densités de courant importantes peuvent entraîner un vieillissement prématuré de l'assemblage électrodes/électrolyte. En mode électrolyse, la diminution de l'épaisseur de l'électrolyte est un facteur moins sensible que dans le cas des SOFC. Elle peut d'ailleurs être volontairement augmentée afin, par exemple, de résister à un gradient de pression gazeuse entre les compartiments anodique et cathodique.

III.2 Electrode négative

III.2.1 Fonctionnement en pile

Dans une SOFC, l'anode est le siège de l'oxydation électrochimique du combustible. Les conditions de fonctionnement correspondent à une pression partielle d'oxygène très faible (proche de 10^{-25} atm) pour une température comprise entre 800 et 900 °C. Les deux caractéristiques principales de l'anode sont les suivantes :

- son activité catalytique pour l'oxydation du combustible
- sa conductivité électrique, si possible mixte.

III.2.1.1 Electrodes métalliques

Les premiers matériaux étudiés, les électrodes métalliques, ont été choisis pour leur conductivité électronique élevée et parce qu'ils peuvent fonctionner en conditions réductrices. Différents métaux comme le nickel [40], le platine [40,41,42] et le ruthénium [43] ont été étudiés. Le meilleur électrocatalyseur pour l'oxydation de l'hydrogène est le nickel [43]. Mais les électrodes métalliques ont été abandonnées pour diverses raisons : le platine se décolle après quelques heures de fonctionnement ; le fer n'est plus protégé de la corrosion par l'activité réductrice du combustible gazeux une fois que la pression partielle d'oxygène dans le compartiment anodique atteint une valeur critique ; le cobalt est plus stable mais également plus cher [18] ; le coefficient de dilatation thermique du nickel, $13,3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [19] ne correspond pas à celui de YSZ et ce métal s'agglomère à haute température. Enfin, la zone

réactionnelle effective de ce type d'électrode se limite à la zone de contact triple. Une solution développée pour résoudre ces problèmes est d'utiliser les métaux de transition les plus prometteurs dans un cermet de structure poreuse. Celui-ci consiste en deux réseaux interpénétrés et interconnectés de particules de conducteur ionique (la céramique) et de conducteur électronique (le métal). Cette microstructure permet d'étendre l'aire géométrique de la zone réactionnelle et d'optimiser le collectage du courant ionique et du courant électronique dans le volume de l'électrode [18].

III.2.1.2 Cermet Ni/YSZ

Spacil [44] a introduit le cermet de nickel et de zircone yttrée (Ni-YSZ) dès les années 1960. Ce composite est le matériau anodique le plus utilisé actuellement dans les SOFC. Il présente en effet d'excellentes performances électrocatalytiques et électrochimiques pour l'oxydation de l'hydrogène et démontre une conductivité électrique élevée. Le mélange de particules de nickel et de YSZ permet à la fois d'atteindre un coefficient de dilatation thermique ($10,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) proche de celui de YSZ [6] et d'améliorer l'adhérence de l'électrode sur la membrane d'électrolyte [45]. Le métal forme un réseau de percolation électronique et l'électrolyte solide apporte une conductivité ionique. Une proportion supérieure à 30 % en volume de nickel est nécessaire à la percolation électrique des grains métalliques. L'extension géométrique de la zone réactionnelle entraîne une diminution significative de la résistance de polarisation de l'électrode : à 850°C sous H_2 - 2,3% H_2O elle est de 17 à 29 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ pour une électrode de nickel simple, et de 11 et 15 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ pour une électrode de nickel avec des particules de YSZ [46]. De plus, la zircone yttrée limite la croissance des grains de nickel [47,48]. Enfin, le transport en phase gazeuse de H_2 et de H_2O est facilité puisque la porosité ouverte est de l'ordre de 50 % du volume [45].

Jiang et al. [49] ont démontré que l'activité électrochimique de ce type d'électrode dépendait de la distribution en taille des particules de poudres initiales de NiO et de YSZ, de la température de frittage de la couche, de la quantité de Ni et de l'ajout de porogène. Par exemple, la résistance de polarisation à 1000 °C d'une électrode Ni-TZ3Y ($\text{ZrO}_2 + 3 \text{ mol.}\%$ de Y_2O_3) (50/50 % en volume) frittée à 1300 °C pendant 2 heures est de 3 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ environ et la résistance de polarisation de la même électrode frittée à 1400 °C pendant 2 heures est d'environ 0,3 $\Omega\cdot\text{cm}^2$. Les effets de la fabrication et de la mise en forme sur les performances du cermet Ni-8YSZ ont également été étudiés par d'autres groupes [50,51,52,53,54]. Les efforts se concentrent principalement sur les poudres NiO et YSZ avant le frittage afin d'obtenir une distribution homogène de ces phases et une percolation ionique-électronique

optimale après les étapes de frittage de l'électrode et de réduction de NiO à haute température. La température de frittage de l'électrode est un point critique de l'élaboration : elle doit être suffisamment élevée (typiquement 1400 °C) pour obtenir une bonne percolation et un contact intime entre le cermet Ni-YSZ et l'électrolyte YSZ [49,50]. Par contre, une température trop élevée entraîne un accroissement significatif de la taille des grains de NiO et YSZ : la taille des particules de NiO passe de 0,03 à 1,2 µm après frittage à 1100 °C, et la taille des particules de YSZ passe de 0,06 à 0,39 µm après frittage à 1400 °C [49]. Ces modifications microstructurales entraînent une diminution de l'aire de la zone réactionnelle (zone de contact triple).

Par ailleurs, la stabilité de la morphologie et l'évolution des performances à long terme sont des points critiques pour un cermet Ni-YSZ. Sous courant, la modification microstructurale la plus significative est l'agglomération des grains de nickel [55,56]. La perte de nickel sous forme d'hydroxydes volatils contribue également à la baisse des performances [57]. Enfin, il est possible d'améliorer les performances intrinsèques de cermets Ni-YSZ en incorporant, par exemple, de la cérine pure ou substituée [19,38,58,59,60,61]. En effet, les céramiques à base de CeO₂ sont connues pour leur activité catalytique pour l'oxydation de l'hydrogène [60,62].

III.2.1.3 Autres cermets

D'autres cermets métal/oxyde ont également été envisagés en remplaçant YSZ par une solution solide à base de cérine [38] ou le nickel par du cuivre : par exemple, les cermets de Cu-(Ce,Zr)O₂ [63] et Ni-(Y₂O₃-(Ce,Zr)O₂) [64]. L'ajout de ruthénium [65] et de palladium [66] au cermet Ni-CeO₂ substituée a également été envisagé. L'utilisation du ruthénium permet en effet d'obtenir des propriétés catalytiques intéressantes mais le coût est prohibitif. Dans un cermet Ni-YSZ, le remplacement du nickel par le cobalt permet d'améliorer la tolérance de l'anode au soufre [67].

Ishihara et al. [61] ont obtenu des performances anodiques élevées pour les cermets Ni-Sm_{0,2}Ce_{0,8}O_{2-δ} (Ni-SDC), Ni-Gd_{0,2}Ce_{0,8}O_{2-δ} (Ni-GDC) et Ni-Gd₂Ti₂O₇, avec des surtensions anodiques à 800 °C respectivement de 77, 94 et 133 mV à 0,5 A.cm⁻².

III.2.1.4 Les oxydes

Différentes structures ont été étudiées pour remplacer les cermets par une anode comprenant une seule phase : pérovskite, fluorite, pyrochlore, ou bronze de tungstène [68]. Les propriétés intrinsèques des cermets standards (Ni-YSZ ou Ni-cérine dopée) étant déjà

bien établies, les améliorations porteront donc sur l'optimisation des propriétés à travers notamment le contrôle de la microstructure. La situation est différente pour les matériaux d'anode à base d'oxydes, puisque actuellement il est nécessaire d'identifier les matériaux candidats répondant aux requis des anodes. L'intérêt majeur de ces oxydes est leur conductivité mixte qui permet d'étendre la zone réactionnelle effective.

a) Oxydes contenant du cérium

La cérine dopée a été caractérisée comme matériau d'électrolyte alternatif à YSZ pour les IT-SOFC [27,69]. Comme nous l'avons vu précédemment, le frein principal à son utilisation comme électrolyte est la réductibilité importante des cations Ce^{4+} sous atmosphère réductrice. Par contre, cette conduction électronique est intéressante pour une anode de SOFC, d'autant plus que la cérine est un catalyseur de la réaction d'oxydation du combustible et que la présence de lacunes d'oxygène augmente la résistance au dépôt de carbone [70,71]. Les propriétés électriques et catalytiques des oxydes à base de cérine ont été discutées par Mogensen et al. [69]. La stabilité dimensionnelle de ces solutions solides dépend de la composition et des conditions réductrices : le volume de l'oxyde change en fonction de l'atmosphère puisque la réduction de Ce^{4+} en Ce^{3+} entraîne une expansion de la maille cristalline à laquelle est associée une perte d'oxygène. Une substitution adéquate permet de réduire ce phénomène. D'autre part, comme nous l'avons vu précédemment pour les électrolytes, la conductivité ionique de la cérine est améliorée par la substitution du cérium par un cation d'état d'oxydation inférieur. Mais une telle substitution peut également conduire à une diminution de la conductivité électronique ; il est donc important de trouver un substituant optimal. La substitution de CeO_2 par 40 mol.% du cation d'état d'oxydation inférieur est considéré comme un compromis raisonnable entre conductivité et stabilité dimensionnelle [72]. Mais la contribution électronique est insuffisante pour envisager une utilisation directe de solutions solides à base de cérine [73]. Par exemple, la résistance de polarisation d'une électrode pure de cérine gadoliniée (GDC) est élevée (environ $7 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$ à $800 \text{ } ^\circ\text{C}$ sous H_2 pour GDC) [74].

Différents moyens existent pour améliorer les propriétés de la cérine :

Tout d'abord, la cérine est utilisée en cermet (paragraphe 3.2.1.3), afin d'améliorer la conductivité électronique.

L'insertion d'une couche de YSZ entre le matériau d'anode (GDC) et la membrane d'électrolyte (YSZ) permet d'améliorer à la fois l'adhésion et les performances : à $1000 \text{ } ^\circ\text{C}$,

pour un rapport $\frac{H_2}{H_2O}$ égal à 0,13, la densité de puissance obtenue est égale à 470 mW.cm⁻² sous H₂ [62].

Des particules peuvent être ajoutées à l'électrode à base de cérine : l'ajout de particules nanométriques de Ru (0,1 mg.cm⁻²) sur une cathode de cérine substituée par 20 mol.% de samarium (SDC) améliore d'un facteur deux et demi les performances : la densité de courant obtenue à 800 °C sous une surtension de 0,1 V est alors de 0,5 A.cm⁻² [75,76]. La dispersion de particules de nickel dans une matrice poreuse de SDC semble plus efficace pour promouvoir l'activité électrocatalytique pour l'oxydation de H₂ que l'utilisation d'un cermet Ni-SDC [77]. L'imprégnation par 8 % en volume de nanoparticules de Ni augmente la densité de courant de 0,1 A.cm⁻² (Ni-SDC) à 0,8 A.cm⁻² (surtension égale à 0,1 V à 800 °C). La résistance de polarisation enregistrée pour l'oxydation de l'hydrogène peut diminuer d'un facteur 4 à 800 °C après ajout de 0,8 % en poids de nickel dans GDC [78].

Sinon, il est possible d'utiliser les propriétés de la cérine pour améliorer d'autres électrodes :

L'incorporation de cérine (pure ou substituée) améliore également les performances des cermets conventionnels métal-oxyde, et notamment leur activité électrochimique pour l'oxydation électrochimique de combustibles [19,38,60,61,79,80]. Par exemple, McIntosh et al. [80] ont mis clairement en évidence l'influence de la cérine sur le comportement anodique d'un cermet Cu-YSZ (Figure I- 11). L'ajout de 20 % en masse de CeO₂ dans un cermet Cu-YSZ permet d'augmenter la densité de puissance d'un facteur 4 à 800 °C sous hydrogène humide [81] : les densités de puissance maximales sous H₂ à 800 °C d'un cermet 40 mass.% Cu/ YSZ et du même cermet après ajout de 20 mass.% de cérine sont respectivement de 47 et 142 mW.cm⁻². Le rôle du cuivre est de maintenir un niveau de conductivité électronique suffisamment élevé, et la cérine joue le rôle de conducteur ionique (comme YSZ) mais aussi de catalyseur de la réaction d'oxydation. L'anode Cu/CeO₂/YSZ est, de plus, hautement résistante au dépôt de carbone [82]. La densité de courant obtenue est toujours supérieure sous hydrogène que sous hydrocarbure, ce qui indique que la catalyse joue un rôle crucial [83].

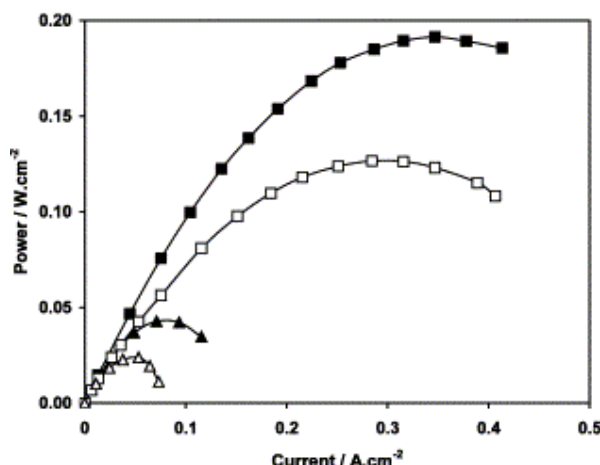


Figure I- 11 : courbes de densité de puissance enregistrées sous H₂ (symboles pleins) et sous C₄H₁₀ (symboles ouverts) à 700 °C d'un cermet Cu-CeO₂-YSZ (□) et d'un cermet Cu-YSZ (Δ) [12].

Ensuite, l'insertion d'une couche intermédiaire de cérine est intéressante pour les performances anodiques sur YSZ si le matériau d'électrode démontre des propriétés d'échange suffisantes avec le combustible [84,85]. La résistance interfaciale de l'anode est réduite, ce qui est attribué à la conductivité mixte introduite et/ou à l'amélioration du comportement rédox [86,87]. Par exemple, les résistances de polarisation déterminées à 750 °C sous H₂- 3 % H₂O sont respectivement égales à 4,5 et 1,6 Ω.cm² pour un cermet Ni-YSZ et après un dépôt d'une couche de (CeO₂)_{0,84}(Y₂O₃)_{0,16} (0,1 μm d'épaisseur). Les résistances de polarisation à 750 °C sous H₂- 3% H₂O, sont respectivement de 4,5 et 1,6 Ω.cm² pour un électrolyte YSZ et pour un électrolyte YSZ avec un dépôt de YDC, et, les densités de puissance maximales sont respectivement de 35 et 110 mW.cm⁻² [88]. La cérine est un conducteur mixte en conditions réductrices, ce qui conduit à l'expansion de la zone de TPB ; de plus, la conductivité ionique de la cérine est supérieure à celle de 8YSZ, ce qui améliore le transport des ions oxygène de l'électrolyte vers l'anode.

L'ajout d'une fine couche de Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{2-δ} (CGO) entre YSZ et le matériau d'anode LSCM (La_{0,75}Sr_{0,25}Cr_{0,5}Mn_{0,5}O₃) semble également intéressante [89]. La résistance de polarisation est diminuée d'un facteur 2 à 925 °C (Figure I- 12) L'amélioration observée s'accompagne d'une diminution du nombre de contributions élémentaires au mécanisme réactionnel.

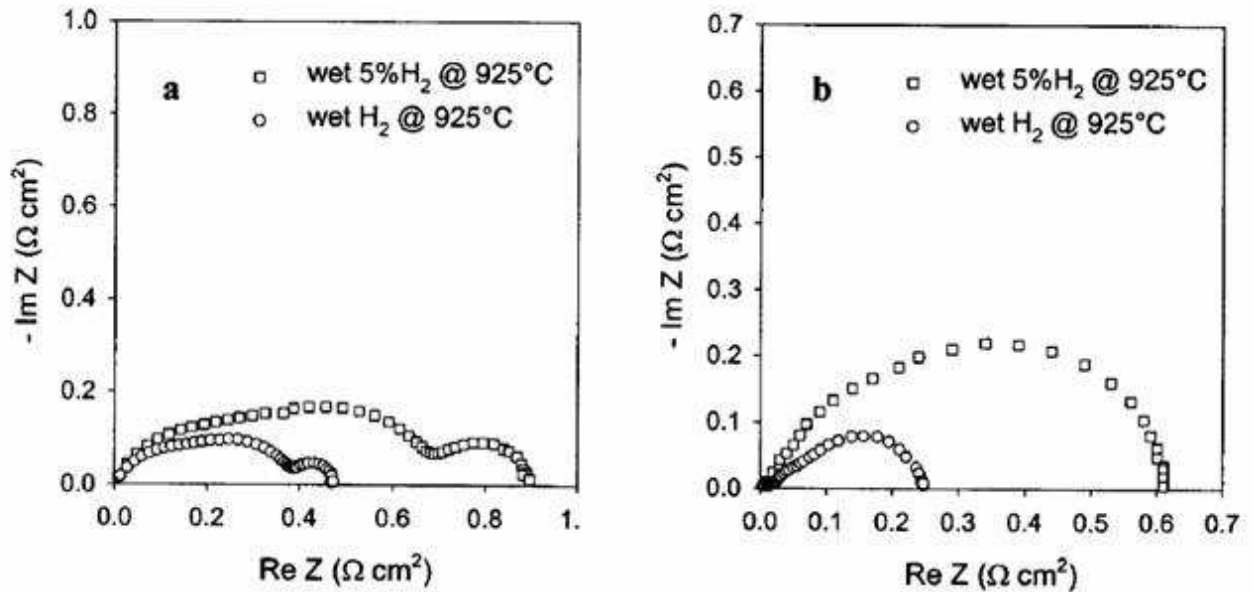


Figure I- 12 : diagrammes d'impédance enregistrés à 925 °C pour (a) LSCM et (b) LSCM avec une couche intermédiaire de CGO entre LSCM et YSZ sous différents gaz à 925 °C [89].

L'imprégnation par GDC d'une électrode poreuse de LSCM permet également un gain en performances anodiques. A 800 °C, sous H_2 - 3 % H_2O , la résistance de polarisation d'une anode composite LSCM/YSZ (50 / 50 % en masse) diminue de 3,5 à 0,12 $\Omega.cm^2$ après imprégnation par 2,8 $mg.cm^{-2}$ de cérine [90].

b) Oxydes contenant du titane

La substitution de YSZ par du titane est une voie intéressante pour une utilisation avec une membrane de YSZ, bien que la conductivité totale de l'électrode reste faible (0,02 $S.cm^{-1}$ environ à 800°C pour 5 mol.% de Ti) [91]. Parmi les systèmes $Y_2O_3-ZrO_2-TiO_2$ et $Sc_2O_3-Y_2O_3-ZrO_2-TiO_2$, le composé le plus prometteur est $Sc_{0,15}Y_{0,05}Zr_{0,62}Ti_{0,18}O_{1,9}$ qui présente une conductivité ionique de $7,8 \times 10^{-3} S.cm^{-1}$ et une conductivité électronique égale à $1,36 \times 10^{-1} S.cm^{-1}$ à 900°C [92].

c) oxydes de structure pérovskite

Ces oxydes de formule générale ABO_3 forment une large variété de solutions solides puisqu'il est possible de substituer partiellement A et/ou B. Les propriétés du matériau (conductivité, expansion thermique, activité électrocatalytique) sont modifiables par la substitution des sites A et B. L'interchangeabilité des cations dans ce type de structure dépend plus de la taille du rayon ionique que de la valence et il est possible de substituer les cations A ou B par des éléments qui possèdent un rayon ionique similaire.

Des matériaux de structure pérovskite semblent posséder la stabilité et la conductivité électrique requise pour une application en pile à combustible. Parmi eux, le chromite de lanthane (LaCrO_3) a fait l'objet de nombreuses études afin d'être utilisé dans un premier temps comme matériau d'interconnexion puis comme anode [93]. Les sites A sont occupés par le lanthane au degré d'oxydation (+III) et les sites B sont occupés par le chrome au degré d'oxydation (+III). La structure du chromite de lanthane est orthorhombique à cause d'une légère distorsion par rapport à la structure pérovskite initiale. LaCrO_3 présente une bonne compatibilité avec YSZ, notamment en terme de coefficient d'expansion thermique ($8,6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [94]). Dans un premier temps, le site A a été principalement substitué par du strontium. Il a été montré que les matériaux tels que $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$ (LSC) résistaient au dépôt de carbone [95], mais leur conductivité ionique est très faible (voire inexistante). Ce composé présente d'autres défauts : difficultés de synthèse (présence d'impuretés pour certaines conditions), de mise en forme (températures de frittage supérieures à 1500°C), et une conductivité électrique élevée sous air mais qui chute très rapidement sous atmosphère réductrice (60 S.cm^{-1} et 7 S.cm^{-1} à 800°C respectivement sous air et sous 10% H_2 pour $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{CrO}_3$ [96]). Il semble que ce composé ne soit intrinsèquement pas très actif sur le plan électrochimique : LSC a une faible activité électrocatalytique pour l'oxydation de H_2 et de CH_4 [19].

Sfeir et al. [97,98,99] ont étudié la stabilité thermodynamique et l'activité catalytique de la famille $(\text{La,A})(\text{Cr,B})\text{O}_3$ avec $A = \text{Ca, Sr}$ et $B = \text{Mg, Mn, Fe, Co, Ni}$ en conditions de fonctionnement anodique de SOFC. La substitution par Sr et par Mn maintient la stabilité de la phase pérovskite en ralentissant la cinétique de décomposition de LaCrO_3 en conditions réductrices. D'autres éléments semblent moins favorables, comme, par exemple, le calcium. L'activité catalytique de ces oxydes vis-à-vis du méthane peut être améliorée en substituant le lanthane et le chrome respectivement par Ca ou Sr et par Mn, Fe et Ni. Au niveau du site B, le cobalt et le fer ont un effet inhibiteur [99].

La conductivité d'un oxyde de métal de transition est contrôlée par la substitution par des éléments donneurs ou accepteurs d'électrons sur le site A, ce qui permet de réaliser des changements de la concentration en porteurs de charges au niveau du site B [100] (création de défauts non stœchiométriques). Dans LSC, le lanthane est remplacé par un atome de strontium de degré d'oxydation (+II). Afin de conserver l'électroneutralité du composé, la substitution du lanthane de degré (+III) est compensée soit par la formation de lacunes d'oxygène, soit par la transition du chrome (+III) à un état d'oxydation supérieur (+IV). La formule générale du composé est alors : $\text{La}^{\text{III}}_{1-x}\text{Sr}^{\text{II}}_x\text{Cr}^{\text{III}}_{1-x+y}\text{Cr}^{\text{IV}}_{x-y}\text{O}_{3-y/2}(\text{V}_\text{O})_{y/2}$. Sous atmosphère oxydante, la variable y tend vers 0 et la concentration en chrome (+IV) est importante. Inversement, la

concentration en lacunes d'oxygène augmente et celle en chrome (+IV) diminue sous atmosphère réductrice. Selon les conditions, ces céramiques ont donc toutes les chances de démontrer une conductivité mixte (ionique/électronique) [101]. Dans des conditions réductrices, des lacunes d'oxygène peuvent être formées suite à la substitution du site B par des éléments de transition possédant une valence multiple comme Mn, Fe, Co, Ni et Cu. Ainsi, dans la solution solide $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_3$ (LSCM), la coordinence plus basse du manganèse permet d'améliorer la migration des ions oxydes : la substitution par le strontium sur le site A entraîne une compensation de charges par la transition de Mn^{3+} vers Mn^{4+} qui conduit à une augmentation de la conductivité électronique du matériau. L'ajout de métaux de transition réductibles comme le titane peut introduire une contribution significative de conductivité de type n à faible pression partielle d'oxygène [102]. La substitution par le manganèse ou le fer permet l'extension du domaine de conductivité de type p jusqu'à des pressions partielles plus faibles, bien que les conductivités soient toujours inférieures à 10 S.cm^{-1} en conditions réductrices [103].

De manière générale, les résistances de polarisation données dans la littérature pour les oxydes de structure pérovskite sont encore trop élevées pour obtenir un rendement correct.

Ainsi, l'oxyde $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{Cr}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$ est stable en conditions réductrices mais ses performances sont insuffisantes en présence de méthane ou d'hydrogène, notamment du fait d'une conductivité trop faible ($0,2 \text{ S.cm}^{-1}$ à 900°C sous 5 % H_2) [104]. Si on considère l'activité catalytique et la résistance au craquage, $(\text{La,Sr})(\text{Cr,Ni})\text{O}_3$ contenant 10 mol.% de nickel semble approprié pour les réactions d'oxydation de l'hydrogène et du méthane : à 900°C sous H_2 - 3% H_2O , la surtension à $0,5 \text{ mA.cm}^{-2}$ est de 150 mV, et la densité de puissance maximale obtenue dans ces conditions est de 250 mW.cm^{-2} [105]. Cependant, l'exsolution du nickel de la structure pérovskite sous atmosphère réductrice soulève des interrogations sur la stabilité temporelle de ce type de matériau. L'amélioration des performances anodiques d'électrodes à base de LSC par l'ajout de faibles quantités de catalyseur (Ni et Ru) a été observée par d'autres groupes [106,107]. Primdhal et al. [107] ont étudié l'activité électrocatalytique de LSC substitué pour l'oxydation de l'hydrogène et du méthane à 850°C en présence de vapeur d'eau. Dans le cas de $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Cr}_{0,97}\text{V}_{0,03}\text{O}_3$ (LSCV), la résistance de polarisation est d'environ $5 \text{ }\Omega.\text{cm}^2$ pour l'oxydation de H_2 et d'environ $30 \text{ }\Omega.\text{cm}^2$ pour l'oxydation de CH_4 , en accord avec les résultats de la littérature [108,109]. Les comportements sont altérés par la formation d'une phase isolante (SrZrO_3).

Les pérovskites contenant du titane sont relativement stables et présentent un comportement semi-conducteur sous atmosphère réductrice, ce qui les rend attractives pour une application comme anode dans une SOFC. La conductivité est de type n entre 10^{-15} et 10^{-2} Pa et de type p entre 10 à 10^5 Pa. La conductivité de $\text{CaFe}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$ ($0,1 \leq x \leq 0,4$) est inférieure à 1 S.cm^{-1} à 1000°C quelle que soit la valeur de la pression partielle d'oxygène [110]. Sous atmosphère réductrice, la conductivité électrique de NdCrO_3 substitué par Ti est d'environ 1 S.cm^{-1} à 1000°C [111]. La conductivité de ces oxydes dépend des conditions de frittage : à titre d'exemple, la conductivité électrique de titanates de lanthane substitués au strontium (LST) frittés sous air est comprise entre 1 et 16 S.cm^{-1} à 1000°C pour $P_{\text{O}_2} = 10^{-18}$ atm. Un frittage sous hydrogène permet d'atteindre des valeurs comprises entre 80 et 360 S.cm^{-1} dans les mêmes conditions [112,113] mais une dégradation irréversible de ces propriétés est observée en présence de vapeur d'eau [113].

Les propriétés de SrTiO_3 substitué par La ou Nb et des bronzes de niobium ont été évaluées par différents groupes [114,115]. Les titanates substitués au strontium sont stables en conditions réductrices et leur conductivité électrique est de l'ordre de 7 S.cm^{-1} à 930°C ($P_{\text{O}_2} = 10^{-20}$ atm). Les composés de type $\text{Ba}_{0,6-x}\text{A}_x\text{Ti}_{0,2}\text{Nb}_{0,8}\text{O}_3$ ($\text{A} = \text{Sr}, \text{Ca}$) sont considérés comme des matériaux d'anode prometteurs à condition qu'ils soient préparés sous air. Leur conductivité électrique est d'environ 3 S.cm^{-1} à 930°C sous $P_{\text{O}_2} = 10^{-20}$ atm. La solution solide $\text{La}_2\text{Sr}_4\text{Ti}_6\text{O}_{19-\delta}$ présente une conductivité assez élevée (40 S.cm^{-1} à 900°C sous 5 % H_2 -Ar) mais les résistances de polarisation sont encore supérieures à $3 \Omega.\text{cm}^2$ sous H_2 humidifié et $9 \Omega.\text{cm}^2$ sous CH_4 humidifié à 900°C [116]. La substitution de SrTiO_3 par l'yttrium (YST) permet d'augmenter la conductivité électrique sous atmosphère réductrice. A 800°C ($P_{\text{O}_2} = 10^{-19}$ atm), la conductivité électrique de $\text{Sr}_{0,85}\text{Y}_{0,1}\text{Ti}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{O}_{3-\delta}$ est égale à 45 S.cm^{-1} [117] et celle de $\text{Sr}_{0,88}\text{Y}_{0,08}\text{TiO}_{3-\delta}$ vaut 64 S.cm^{-1} [118]. Le coefficient de dilatation thermique de YST (entre 11 et $12 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) est compatible avec ceux de YSZ et LSGM mais l'adhésion de YST est insuffisante sur YSZ. Les pérovskites mixtes chromite/titanate présentent également des performances anodiques sous hydrogène inférieures à celles d'un cermet Ni-YSZ : $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{Cr}_{0,8}\text{Ti}_{0,2}\text{O}_3$ démontre une résistance de polarisation d'environ $30 \Omega.\text{cm}^2$ à 850°C sous H_2 - 2,3% H_2O [102]. La substitution du lanthane par le ruthénium ou le manganèse améliore le comportement sous combustible de LSC [119,120,121]. En présence de H_2 ou de CH_4 , les faibles performances anodiques d'oxydes conducteurs mixtes comme $\text{SrFeCo}_{0,5}\text{O}_x$ (SFC), $\text{SrCo}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$ (SCF) et $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$ (LSCF) [122] sont liées à leur faible stabilité sous atmosphères réductrices [123].

Les comportements de nombreux autres types de solutions solides ont été décrits dans la littérature : les composés de structure pérovskite cubique $\text{Sr}_2\text{GaNbO}_6$ [124], les bronzes de tungstène de structure tétragonale $\text{A}_{0,6}\text{B}_x\text{Nb}_{1-x}\text{O}_3$ ($\text{A} = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}, \text{La}$ et $\text{B} = \text{Mg}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{In}, \text{Sn}$) [125], des pérovskites non stoechiométriques comme $\text{SrCr}_{0,4}\text{Nb}_{0,6}\text{O}_{2,9}$ et $\text{Sr}_2\text{Mn}_{0,8}\text{Nb}_{1,2}\text{O}_6$ [126] ou $\text{SrMn}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$ [127] ainsi que les pyrochlores $\text{Gd}_2(\text{Ti}_{1-x}\text{Mo}_x)_2\text{O}_7$ [128].

A ce stade, il apparaît que LSCM puisse démontrer une conductivité mixte qui rend possible l'extension géométrique de la zone réactionnelle. De plus, ce matériau est chimiquement compatible avec YSZ sous air au moins jusqu'à 1300 °C [89]. LSCM présente également une excellente tolérance, à la fois, à la réduction et à l'oxydation bien que la structure cristallographique hexagonale sous air devienne orthorhombique sous hydrogène [129]. Le changement de volume correspondant n'est que de 1 %, ce qui a peu d'effet sur les propriétés de ce matériau. LSCM est un conducteur de type p, de conductivité respectivement égale à 38 S.cm^{-1} sous air et à $1,5 \text{ S.cm}^{-1}$ sous 5% H_2 - Ar à 900 °C. La structure de cet oxyde peut supporter une sous-stoechiométrie en site A de 10 %, valeur fréquemment utilisée pour améliorer la stabilité chimique des oxydes de structure pérovskite [89]. Les performances anodiques obtenues à 900 °C avec $(\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25})_{0,9}\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$ sont proches de celles enregistrées pour des cermets Ni-YSZ à 800 °C [130]. Elles sont encore insuffisantes pour une application directe et il est nécessaire d'améliorer l'activité catalytique du matériau pour l'oxydation de combustible, par exemple, grâce à un choix judicieux de substituants. Liu et al. [131] ont montré que l'addition de 4 mass.% de NiO dans une anode composite constituée de LSCM/GDC (50/50 % en poids) améliorerait significativement l'activité de l'anode pour l'oxydation de H_2 et de CH_4 . La densité de puissance maximale de la cellule LSCM/GDC-NiO est de l'ordre de $0,16 \text{ W.cm}^{-2}$ à 750 °C sous H_2 alors qu'elle est seulement égale à $0,08 \text{ W.cm}^{-2}$ pour LSCM/GDC.

III.2.2 Fonctionnement en électrolyseur

En général, les matériaux choisis pour la réalisation de l'électrode négative d'un électrolyseur sont ceux utilisés pour les anodes de SOFC, mais nous avons vu plus haut que ce n'était vrai qu'au premier ordre, ce qui est somme tout logique puisque les mécanismes apparaissant aux électrodes n'ont pas de raison d'être limités par les mêmes réactions dans les deux sens, ni même de suivre le même chemin réactionnel.

Une des principales différences parmi les caractéristiques de ce type d'électrode entre une pile et un électrolyseur est la stabilité vis-à-vis de la vapeur d'eau. Dans le cas d'une pile

à combustible, l'électrode alimentée en combustible (l'anode) fonctionne généralement en milieu légèrement humide (2 à 3 % d'eau). Au contraire, la cathode d'un électrolyseur fonctionne sous une atmosphère très riche en vapeur d'eau, donc il faut qu'elle soit particulièrement stable vis-à-vis de ce gaz. Ensuite, bien qu'en fonctionnement normal la pression partielle d'oxygène soit faible dans le compartiment cathodique d'un électrolyseur, elle peut varier selon le rendement de la cellule. Il faut donc prévoir une possibilité de recouvrement des capacités du matériau d'électrode après une exposition à l'air à température élevée.

III.2.2.1 Métaux purs

Les métaux purs ont été les premiers matériaux testés en tant que cathode dans les électrolyseurs à haute température [39,132]. Certains métaux nobles (platine, or) présentent de bonnes performances mais ils demeurent des matériaux d'étude pure en raison de leur coût élevé. Le nickel et le cobalt sont stables dans le domaine de température compris entre 500 et 1300°C jusqu'à une teneur de 90 % en vapeur d'eau en milieu réducteur. L'emploi du fer ou du manganèse est limité par le processus d'oxydation du métal qui se manifeste pour des teneurs en vapeur d'eau plus faibles (de 20 à 52 % pour le fer, et moins de 5 % pour le manganèse). Il en est de même pour le chrome, le tantale et le titane. Parmi les matériaux étudiés, le nickel semble être le plus approprié : il reste pratiquement à l'état métallique

quelque soit la valeur du rapport $\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}$, sa tension de vapeur est faible à la température de

travail d'un électrolyseur et son coût n'est pas excessif. Cependant, les inconvénients prépondérants du nickel en fonctionnement en pile sont rémanents au cours d'une électrolyse (différence de coefficient de dilatation thermique avec YSZ et agglomération des grains à température élevée) [39]. Aucun métal pur n'a pu être vraiment identifié comme matériau utilisable comme électrode négative car ils ne permettent pas le déplacement de défauts ioniques chargés dans leur volume dans les conditions de fonctionnement.

III.2.2.2 Cermet Ni-YSZ

Comme pour un fonctionnement en pile, la mise en commun de ce conducteur électronique (Ni) et de ce conducteur ionique (YSZ) selon une morphologie poreuse doit permettre d'optimiser les processus de transport de matière et de migration électrique [133]. Les résultats de la littérature indiquent que les performances des électrolyseurs mettant en

œuvre ce cermet sont influencées par les techniques d'élaboration des assemblages et les conditions de tests.

La cellule constituée d'un cermet Ni-YSZ (40/60 % en volume), d'une membrane de YSZ et d'une électrode composite LSM-YSZ est un système réversible [134]. Les courbes de polarisation ne présentent pas de discontinuité pour les deux modes de fonctionnement. Comme les matériaux choisis ne sont pas forcément dédiés à un fonctionnement en électrolyseur, la résistance de polarisation est plus élevée qu'en fonctionnement en pile [110,134,135]. Par exemple, à 800°C pour $|\eta| = 50$ mV la résistance de polarisation de Ni-YSZ est respectivement de 0,26 et 0,29 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ en mode pile et en mode électrolyseur [135].

La résistance de diffusion en phase gazeuse est plus importante pour des rapports $\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}}$ supérieurs à 1 (fonctionnement en électrolyseur). Par contre, plus récemment, O'Brien et al. [33] n'ont pas trouvé de différence importante entre les résistances de polarisation pour les deux modes de fonctionnement dans le cas d'une cellule Ni-YSZ/ScSZ/LSM.

Quelle que soit l'application envisagée, la durabilité d'un assemblage est conditionnée par la stabilité thermochimique de ses composants et de leur morphologie. Les résultats de tests de stabilité ont été décrits dans la littérature dès les années 1980 [136]. Hauch et al. [137] ont suivi l'évolution de la différence de potentiel aux bornes d'une cellule d'électrolyse (cathode : Ni-YSZ (40/60 % en volume ; électrolyte : YSZ ; anode : LSM) sous une densité de

courant de $-0,25 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ avec $\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}} = 2,3$. A 750°C, la résistance de polarisation de l'électrode

passse de 0,34 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ à 1,1 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ après 90 heures de test. A titre comparatif, la même électrode après un test équivalent de 1500 heures en mode électrolyse ($i = 0,25 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$) voit sa résistance de polarisation augmenter de 0,37 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ à 0,55 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ [138]. La dégradation des performances de cet assemblage a été reliée principalement à l'évolution temporelle de la morphologie du cermet [139,140]. En présence de fortes teneurs en vapeur d'eau, un grossissement des particules de nickel est observé [141] et conduit à une diminution de l'aire des zones de contact triple [135,142]. Une telle perte d'activité électrochimique a été

également observée par Eguchi et al. [11] pour un rapport $\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}} = 10$. Dans ce cas, la

dégradation a été reliée à une oxydation surfacique du nickel. Par contre, aucune modification de la microstructure d'un cermet Ni-YSZ, ni délamination de cette électrode de la membrane de YSZ n'ont été observées au cours d'un test d'électrolyse réalisé pendant 1500 heures à

850°C (-0.5 A.cm^2 et $\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}} = 1$) [133]. Mais la coalescence des particules de nickel a été tout

de même mise en évidence, phénomène d'autant plus important que la densité de courant est élevée. Marina et al. [113] ont montré que la dégradation du comportement d'un cermet Ni-YSZ est irréversible, quel que soit le mode de fonctionnement. Aucune activation de l'électrode n'a pu être réalisée en faisant varier la pression partielle d'oxygène.

III.2.2.3 SDC

Des électrodes constituées de cérine substituée au samarium $(\text{CeO}_2)_{0,8}(\text{SmO}_{1,5})$ (SDC) dans lesquelles ont été dispersées des nanoparticules de nickel (10 à 20 vol.%) ont été testées en mode électrolyse [34,143]. La résistance de polarisation diminue lorsque la teneur en vapeur d'eau augmente, surtout aux fortes densités de courant ($j > 0,5 \text{ m.cm}^{-2}$). Par exemple, la surtension de l'électrode (SDC + 8 vol.% de Ni) à $0,5 \text{ A.cm}^{-2}$ à 900 °C est de 1,15 V sous 80% H_2 - 20% H_2O et de 1 V sous 20% H_2 - 80% H_2O . A 1 A.cm^{-2} , la surtension de l'électrode est de 1,1 V pour 80% H_2 - 20% H_2O et de 1,3 V pour 20% H_2 - 80% H_2O [144]. Par contre, la chute ohmique due à l'électrode est une fonction croissante de cette teneur (semi conduction de type n).

III.2.2.4 Composite titanate/cérine

Ces matériaux sont de bons catalyseurs pour la réduction de la vapeur d'eau et sont stables pour des pressions partielles de vapeur d'eau comprises entre 3 et 85 KPa [145]. Marina et al. [135] ont comparé un cermet Ni-YSZ et une électrode composite de titanate de strontium substitué au lanthane/cérine substituée $(\text{Sr},\text{La})\text{TiO}_3/(\text{Ce},\text{M})\text{O}_2$ (avec $\text{M} = \text{La}, \text{Ta}, \text{Nb}$). A l'opposé de ce qui est observé au cours d'un fonctionnement en pile, la résistance de polarisation de l'électrode composite ($0,21 \text{ } \Omega.\text{cm}^2$) est plus faible que celle de Ni-YSZ ($0,29 \text{ } \Omega.\text{cm}^2$) dans les mêmes conditions (800 °C, $\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}} = 1$). Mais une augmentation du rapport

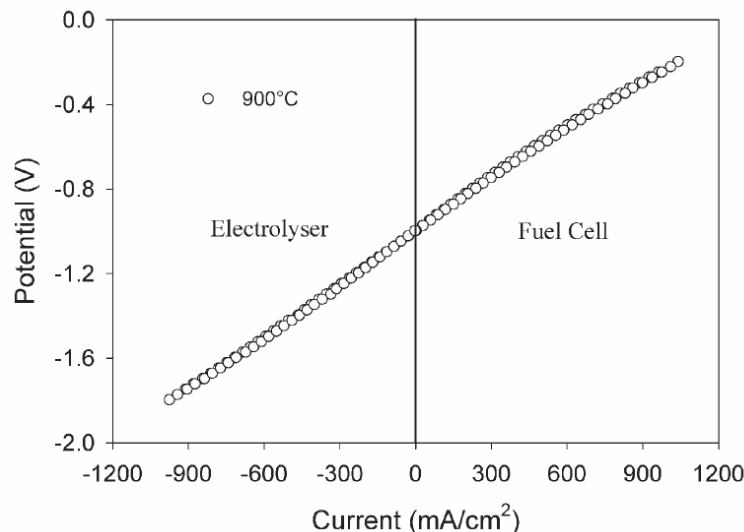
$\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}}$ (4 et 9) entraîne une baisse significative des performances initiales de l'électrode [145]. Les densités de courant pour une surtension de -0,1 V d'une électrode $\text{La}_{0,35}\text{Sr}_{0,63}\text{TiO}_3 - \text{Ce}_{0,98}\text{Ta}_{0,02}\text{O}_{2-\delta}$ en fonction de l'atmosphère sont données ci-dessous :

$\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$	$i/\text{A.cm}^{-2}$
2,7/ 3/ 94,3	16
2/ 24/ 74	14
1,7/ 40/ 58,3	8
0,8/ 80/ 19,2	~1

Cette baisse est fortement liée à la diminution de la conductivité du matériau d'électrode dans ces conditions.

III.2.2.5 LSCM

Bastidas et al. [146] ont évalué le comportement en fonctionnement pile et électrolyseur de cellules symétriques O_2 , LSCM/YSZ/LSCM, H_2 - 2,5% H_2O avec $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$. L'intérêt principal de ce type de configuration réside dans la réduction des contraintes thermomécaniques lors de la mise en forme et du frittage et dans une diminution du coût d'élaboration. La courbe caractéristique est continue pour les deux modes de fonctionnement dans les conditions choisies (Figure I-13) et le matériau d'électrode est stable. La résistance de la cellule symétrique est toutefois supérieure en fonctionnement en électrolyseur ($0,84 \Omega.\text{cm}^2$ à 900°C) par rapport au fonctionnement en pile ($0,78 \Omega.\text{cm}^2$ à 900°C).



**Figure I- 13 : courbe de polarisation d'une cellule LSCM/YSZ/LSCM
(H_2 - 2,5% H_2O ; O_2 - 2,5% H_2O) [146].**

III.2.2.6 Conclusion

Les matériaux alternatifs au cermet Ni-YSZ ont généralement des performances moins élevées mais il n'y a pas ou peu de dégradation observée. Même si à court terme un cermet semble mieux convenir comme matériau d'électrode à hydrogène, certains de ces matériaux alternatifs seront sans aucun doute plus adaptés pour de fortes pressions partielles de vapeur d'eau.

III.3 L'électrode positive

III.3.1 Fonctionnement en pile

L'électrode à air est la cathode en fonctionnement en pile. Elle a pour fonction principale de faciliter la réduction des molécules d'oxygène en ions oxygène et de transporter les électrons jusqu'à l'interface électrode/électrolyte. Par conséquent, en plus d'être capable de catalyser la dissociation de O_2 , le matériau de cathode doit être un bon conducteur électronique en présence d'air et à haute température. Cette propriété est surtout retrouvée chez les métaux nobles et les oxydes conducteurs électroniques. La conductivité ionique est également nécessaire pour étendre la zone de réaction à l'intérieur de l'électrode puisque les ions doivent être transférés à l'électrolyte.

La plupart des SOFC utilise des cathodes à base de pérovskites. Il existe principalement quatre familles de matériaux de cathode pour SOFC.

La famille des matériaux à base de lanthane est la plus diversifiée. Le matériau le plus commun correspond à l'acronyme LSM : il s'agit de $LaMnO_3$ dopé au strontium $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ (x généralement compris entre 0,2 et 0,3). La conductivité électrique totale de LSM est de l'ordre de 130 S.cm^{-1} à 700°C . Comme la conductivité ionique de LSM est très faible, cet oxyde est utilisé en composite avec YSZ afin d'augmenter la zone effective de réaction. Lors de tests en fonctionnement pile sous air, la dégradation de ces électrodes a été causée par la formation de phases isolantes telles que $La_2Zr_2O_7$ ou $SrZrO_3$ [147,148,149,150]. Il est possible d'améliorer les performances de LSM avec une couche active de SDC : la résistance de polarisation à 800°C sous air est dans ce cas de $0,08 \Omega.\text{cm}^2$ [151].

LSF ($La_{1-x}Sr_xFeO_3$, $x \approx 0,2$) est un des candidats les plus prometteurs pour remplacer LSM : la conductivité de $La_{0,6}Sr_{0,4}FeO_3$ à 800°C est de 160 S.cm^{-1} si l'électrode a été frittée au-dessus de 1200°C [152]. La substitution du site B de LSF par du cobalt (LSCF) ou du nickel améliore la stabilité chimique et la stabilité à long terme [153], mais LSCF réagit avec YSZ. Ce phénomène peut être évité avec une couche interfaciale de YDC [154]. L'ajout de 2

vol. % de palladium améliore les performances (densité de courant de $0,7 \text{ A.cm}^{-2}$ à 700°C pour une tension de $0,7 \text{ V}$), mais ce matériau n'est pas stable à long terme [153]. LSC ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$, $x \sim 0,6-0,8$) démontre une conductivité plus élevée que LSM (1400 S.cm^{-1} à 900°C sous O_2 [155], et de meilleures performances électrochimiques : à 800°C , la surtension d'une électrode LSC est de 7 mV à $0,5 \text{ A.cm}^{-2}$ [156]. En effet, la conductivité de LSC a un caractère plus mixte que celle de LSM [157]. Mais LSC réagit avec YSZ et LSGM, et ils ne sont pas compatibles car les TEC sont trop différents [156,157]. De plus, il y a des problèmes de stabilité à long terme dus à la diffusion du Co et à décomposition de la structure 750°C [154,158]. La conductivité de LSM est améliorée en substituant le manganèse par du cobalt (LSMC), mais son coefficient de dilatation thermique est incompatible avec YSZ et une réactivité apparaît à partir d'un certain taux d'insertion du cobalt [159].

LSCN ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$, $x \sim 0,6$ et $y \sim 0,02$) démontre de bonnes performances avec GDC comme électrolyte [160,161] : la résistance de polarisation de LSCN à 707°C est de $0,26 \Omega.\text{cm}^2$ [160]. LSFN ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$, $x \sim 0,2$ et $y \sim 0,2$) est un candidat prometteur de cathode pour ITSOFC, stable jusqu'à 1400°C [162]. LNF ($\text{LaNi}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$, $x \sim 0,4$) a un coefficient de dilatation thermique proche de celui de YSZ ($11,4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), et sa conductivité électronique est plus élevée que celle de LSM (580 S.cm^{-1} à 800°C) [163]. La substitution de lanthane par du praséodyme entraîne une diminution de la surtension cathodique et l'amélioration de l'activité catalytique [164]. Le strontium peut être substitué par du calcium ou du baryum, et/ou le manganèse par du cobalt. Parmi les matériaux de cette famille, PSM ($\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x \sim 0,4$)) démontre une conductivité électrique particulièrement élevée (environ $200 - 250 \text{ S.cm}^{-1}$ à 900°C sous O_2), et la surtension cathodique à 1000°C de cette électrode est de $0,6 \text{ V}$ environ à $0,5 \text{ A.cm}^{-2}$ [165].

Les cathodes à base de strontium incluent SSC ($\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($x \sim 0,5$)), NSC ($\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($x \sim 0,2$)) et SCM ($\text{Sr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_3$). La conductivité ionique de SCM est plus élevée que celle de LSM : la conductivité de $\text{Sr}_{0,7}\text{Ce}_{0,3}\text{MnO}_3$ est de plus de 300 S.cm^{-1} entre 600 et 800°C sous air et 60 S.cm^{-1} à température ambiante [166]. Les coefficients d'échange de SSC sont supérieurs à ceux de LSM [167]. Cependant, le samarium est très cher et donc SSC n'est pas viable d'un point de vue économique. Les matériaux à base de gadolinium sont notamment GSC ($\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($x \sim 0,2$)) et GSM ($\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x \sim 0,3 - 0,6$)). GSC démontre à 800°C une surtension d'environ $25 - 30 \text{ mV}$, mais ces matériaux réagissent avec YSZ [168].

III.3.2 Fonctionnement en électrolyseur

De même qu'en fonctionnement SOFC, l'électrode à oxygène actuellement la plus utilisée est le composite de manganite de lanthane dopé au strontium et YSZ (LSM-YSZ) [10,11,12,134,169]. Cette électrode présente des problèmes de délamination de l'électrode [20]. Ils pourraient être dus à une surpression causée par la formation de O_2 dans les pores fermés proches de l'interface électrode/électrolyte. Une telle délamination est surtout un problème d'optimisation de la mise en forme. Des méthodes de production peu coûteuses comme le spray et la sérigraphie permettent d'obtenir des microstructures stables pendant des milliers d'heures pendant des tests d'électrolyse. Pour l'instant, peu de résultats ont été publiés sur la dégradation de ces électrodes en test électrolyse.

Même si les électrodes de type LSM semblent être utilisables à long terme comme électrode à oxygène pour EHT, des matériaux alternatifs ont été testés [12,169]. Wang et al. [169] ont obtenus de meilleures performances en remplaçant LSM par des conducteurs mixtes (MIEC) comme $LaFeO_3$ dopé au Sr (LSF) ou $LaCoO_3$ dopé au Sr (LSCo) à la fois en fonctionnement EHT et SOFC : à $700\text{ }^{\circ}C$, sous H_2 - 15% H_2O , pour $i = 0,4\text{ A.cm}^{-2}$, les surtensions observées sont respectivement de 0,5 V, 0,4 V et 0,3 V pour LSM-YSZ, LSF-YSZ et LSC-YSZ. Une couche barrière entre l'électrolyte YSZ et les électrodes de type LSF et LSCo est requise pour des températures supérieures à $800\text{ }^{\circ}C$ afin d'éviter la formation de phases secondaires isolantes à l'interface. La stabilité de l'électrode LSF-YSZ a seulement été testée pendant 5 heures à $700\text{ }^{\circ}C$, ce qui ne permet pas de conclure sur la stabilité chimique et microstructurale à long terme de ce matériau comme électrode à oxygène pour EHT.

Momma et al. [20] ont également étudié les électrodes à base de $LaCoO_3$. N'ayant pas réussi à éviter la délamination d'électrodes LSM, l'objet de leur étude a porté sur $LaCoO_3$ dopé par différentes quantités de Sr. Le matériau $LaCoO_3$ non dopé présente les meilleures performances, mais la dégradation est identique à celle de LSM après 80 heures de test d'électrolyse à -0.5 A.cm^{-2} et $1000\text{ }^{\circ}C$. Le dopage par Sr accélère encore plus la dégradation.

IV Conclusion

Comme nous l'avons vu dans ce chapitre, le matériau d'électrode à hydrogène le plus communément utilisé dans les SOFC est le cermet de Ni-YSZ. Ce matériau présente néanmoins quelques inconvénients, que ce soit en fonctionnement pile ou électrolyseur. Le développement d'un matériau alternatif est une solution pour pallier ces problèmes. L'un des matériaux les plus prometteurs est l'oxyde de structure pérovskite $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$ (LSCM), développé initialement notamment par J.T.S. Irvine [89]. Afin d'améliorer l'activité catalytique et/ou électrocatalytique de ce matériau, nous avons utilisé la flexibilité de la structure perovskite pour substituer le lanthane et le strontium par deux cations aux propriétés prometteuses, le cérium et le baryum. En effet, la cérine améliore les propriétés anodiques pour l'oxydation de combustible, du fait de l'activité électrocatalytique de cet élément. Des substitutions ont donc été réalisées dans ce composé de référence (chapitres III et IV) afin d'étudier l'effet de son état d'oxydation ((+III) ou (+IV)) sur les propriétés structurales, électriques et électrochimiques de LSCM. Le baryum a été retenu pour ses propriétés de basicité vis-à-vis de la réduction de la vapeur d'eau, notamment pour le fonctionnement en électrolyse. La substitution du strontium par cet élément est décrite au chapitre V.

Références

-
- [1] Energy Information Administration (EIA), International Energy Annual 2005 (June-October 2007), site web www.eia.doe.gov/iea.
 - [2] Energy Information Administration (EIA), System for the Analysis of Global Energy Markets/Global Energy Module (2008), site web www.eia.doe.gov/iea.
 - [3] Site web : unfccc.int/resource/ocs/convkp/kpfrench.pdf
 - [4] V.V. Kharton, A.P. Viskup, I.P. Mazorau, E.N. Naumovich, Materials Letters, 57 (2003) 3017-3021.
 - [5] Clefs CEA, n° 50-51, hiver 2004-2005.
[www.cea.fr/energie:l_hydrogene_les_nouvelles_technologies_de_l_ene](http://www.cea.fr/energie/l_hydrogene_les_nouvelles_technologies_de_l_ene)
 - [6] J. Larminie, A. Dicks, "Fuel Cell Systems Explained", 2nd ed., John Wiley and Sons Ltd, Wiltshire (2000) 308 pages.
 - [7] S. H. Chan, K. A. Khor, Z. T. Xia, Journal of Power Sources, 93 (2001) 130-140.
 - [8] Z. Ilhan, Master Thesis, University of Applied Sciences, Offenburg, 2005.
 - [9] W. Doenitz, R. Schmidberger, International Journal of Hydrogen Energy, 7 (1982) 321-330.
 - [10] S. H. Jensen, P.H. Larsen, M. Mogensen, International Journal of Hydrogen Energy, 32 (2007) 3253-3257.
 - [11] K. Eguchi, T. Hatagishi, H. Arai, Solid State Ionics, 86-88 (1996) 1245-1249.
 - [12] R. Hino, K. Haga, H. Aita, K. Sekita, Nuclear Engineering and Design, 233 (2004) 363-375.
 - [13] Site web : www.hi2h2.com/elec-heat_curve.htm.
 - [14] W. Dönitz, G. Dietrich, E. Erdle, R. Streicher, International Journal of Hydrogen Energy, 13 (1988) 283-287.
 - [15] S. H. Jensen, M. Mogensen, "Perspectives of High Temperature Electrolysis Using SOEC", Papier présenté au 19th World Energy Congress 2004, Sydney (AU), et au World Energy Council, 5-9 Septembre 2004, London. Site web : www.hi2h2.com/publications_risoe.htm
 - [16] A. Atkinson, S. Barnett, R.J. Gorte, J.T.S Irvine, A.J. McEvoy, M. Mogensen, S.C. Singhal, J. Vohs, Nature Materials, 3 (2004) 17-27.
 - [17] W.Z. Zhu, S.C. Deevi, Material Science and Engineering, A362 (2003) 228-239.
 - [18] A. McEvoy, in: S. C. Singhal, K. Kendall (Eds.), High Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamental, Design and Applications, Elsevier, 149-171 (2003).
 - [19] S. P. Jiang, S. H. Chan, Journal of materials science, 39 (2004) 4405-4439.
 - [20] A. Momma, T. Kato, Y. Kaga, S. Nagata, Journal of the Ceramic Society of Japan, 105 (1997) 369-373.
 - [21] A. Grosjean, Thèse, Ecole des Mines de Paris, Paris, 2004.
 - [22] D.-S. Lee, W.S. Kim, S.H. Choi, J. Kim, H.-W. Lee, J.-H. Lee, Solid State Ionics, 176 (2005), 33-39
 - [23] N.Q. Minh, in : Science and Technology of Zirconia V, S.P.S. Badwal, M.J. Bannister, R.H.J. Hannink (Eds.), Technomic Publishing Company, Lancaster, PA, 1993, p. 652.

-
- [24] S. Boulfrad, Thèse, Institut National Polytechnique de Grenoble, Grenoble, 2007.
- [25] D. Pérez-Coll, P. Nunez, J. R. Frade, J.C.C. Abrantes, *Electrochimica Acta*, 48 (2003) 1551-1557.
- [26] M. Han, X. Tang, H. Yin, S. Peng, *Journal of power sources*, 165 (2007) 757-763.
- [27] B.C.H. Steele, *Solid State Ionics*, 129 (2000) 95-110.
- [28] S. Tao, J.T.S. Irvine, in : J.L.G. Fierro (Ed.), *Metal Oxides: Chemistry and Application*, CRC Press, Taylor & Francis Group, USA, 739-765 (2005).
- [29] T. Ishihara, H. Matsuda, Y. Takita, *Journal of the American Chemical Society*, 116 (1994) 3801-3803.
- [30] K. Huang, J.B. Goodenough, *Journal of Alloys and Compounds*, 303-304 (2000) 454-464.
- [31] K. Yamaji, T. Horita, M. Ishikawa, N. Sakai, H. Yokokawa, *Solid State Ionics*, 121 (1999) 217-224.
- [32] S. Elangovan, J. J. Hartvigsen, L. J. Frost, *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 4 (2007) 109-118.
- [33] J.E. O'Brien, C.M. Stoots, J.S. Herring, J. Hartvigsen, *Journal of Fuel Cell Science and Technology*, 3 (2006) 213-219.
- [34] N. Osada, H. Uchida, M. Watanabe, *Journal of the Electrochemical Society*, 153 (2006) A816-A820.
- [35] X. G. Zhang, S. Ohara, R. Maric, H. Okawa, T. Fukui, H. Yoshida, T. Inagaki, K. Miura, *Solid State Ionics*, 133 (2000) 153-160.
- [36] X. G. Zhang, S. Ohara, H. Okawa, R. Maric, T. Fukui, *Solid State Ionics*, 139 (2001) 145-152.
- [37] N. Maffei, G. de Silveira, *Solid State Ionics*, 159 (2003) 209-216.
- [38] K. Huang, M. Feng, J.B. Goodenough, C. Milliken, *Journal of the Electrochemical Society*, 144 (1997) 3620-3624.
- [39] E. Fernandez C., Thèse, Institut National Polytechnique de Grenoble, Grenoble (1980).
- [40] S.P. Jiang, S.P.S. Badwal, *Journal of the Electrochemical Society*, 144 (1997) 3777-3784.
- [41] H. Uchida, M. Yoshida, M. Watanabe, *Journal of Physics and Chemistry*, 99 (1995) 3282-3287.
- [42] J. Mizusaki, H. Tagawa, *Journal of the Electrochemical Society*, 141 (1994) 1674-1683.
- [43] T. Setoguchi, K. Okamoto, K. Eguchi, H. Arai, *Journal of the Electrochemical Society*, 139 (1992) 2875-2880.
- [44] H.S. Spacil, "Electrical device including nickel-containing stabilized zirconia electrode", US Patent 3,558,360.
- [45] M. Mogensen, S. Skaarup, *Solid State Ionics*, 86-88 (1996) 1151-1160.
- [46] B. de Boer, M. Gonzalez, H.J.M. Bouwmeester, H. Verweij, *Solid State Ionics*, 127 (2000) 269-276.
- [47] S.P. Jiang, *Journal of the Electrochemical Society*, 148 (2001) A887-A897.
- [48] P. Holappels, L.C. Vinke, L.G.J. de Haart, U. Stimming, *Journal of the Electrochemical Society*, 146 (1999) 2976-2982.

-
- [49] S.P. Jiang, P.J. Callus, S.P.S. Badwal, *Solid State Ionics*, 132 (2000) 1-14.
- [50] T. Kawada, N. Sakai, H. Yokokawa, M. Dokiya, M. Mori, T. Iwata, *Journal of the Electrochemical Society*, 137 (1990) 3042-3047.
- [51] H. Itoh, T. Yamamoto, M. Mori, *Journal of the Electrochemical Society*, 144 (1997) 641-646.
- [52] J. Van Herle, R. Ihringer, A.J. McEvoy, in: U. Stimming, S.C. Singhal, T. Tagawa, W. Lehnert (Eds.), *Proceedings of the Fifth International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells (SOFC-V)*, Aachen, Germany, 2-5 juin 1997, p. 656-574.
- [53] M. Brown, S. Primdhal, M. Mogensen, *Journal of the Electrochemical Society*, 147 (2000) 475-485.
- [54] S. Primdhal, B.F. Sorensen, M. Mogensen, *Journal of the American Society*, 83 (2000) 489-494.
- [55] T. Iwata, *Journal of the Electrochemical Society*, 143 (1996) 1521-1525.
- [56] D. Simwonis, F. Tietz, D. Stöver, *Solid State Ionics*, 132 (2000) 241-251.
- [57] A. Gubner, H. Landes, J. Metzger, H. Seeg, R. Stübner, , in: U. Stimming, S.C. Singhal, T. Tagawa, W. Lehnert (Eds.), *Proceedings of the Fifth International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells (SOFC-V)*, Aachen, Germany, 2-5 juin 1997, p. p.844-850.
- [58] M. Watanabe, H. Uchida, M. Yoshida, *Journal of the Electrochemical Society*, 144 (1997) 1739-1743.
- [59] W. Liu, M. Flytzani-Stephanopoulos, *Journal of Catalysis*, 153 (1995) 304-316.
- [60] V.D. Belyaev, T.I. Politova, O.A. Marina, V. A. Sobyenin, *Applied Catalysis A: General*, 133 (1995) 47-57.
- [61] T. Ishihara, T. Shibayama, H. Nishiguchi, Y. Takita, *Solid State Ionics*, 132 (2000), 209-216.
- [62] O.A. Marina, C. Bagger, S. Primdahl, M. Mogensen, *Solid State Ionics*, 123 (1999) 199-208.
- [63] W.-S. Dong, H.-S. Roh, K.-W. Jun, S.-E. Park, Y.-S. Oh, *Applied Catalysis A: General*, 226, (2002) 63-72.
- [64] E.P. Murray, S.J. Harris, H. Jen, *Journal of the Electrochemical Society*, 149 (2002) A1127-A1131.
- [65] T. Hibino, A. Hashimoto, K. Asano, M. Yano, M. Suzuki, M. Sano, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 5 (2002) A242-A244.
- [66] T. Hibino, A. Hashimoto, M. Yano, M. Suzuki, S.-I. Yoshida, M. Sano, *Journal of the Electrochemical Society*, 149 (2002) A133-A136.
- [67] M. Mori, Y. Hiei, H. Itoh, G.A. Tompsett, N. M. Sammes, *Solid State Ionics*, 160 (2003) 1-14.
- [68] S. Tao, J.T.S Irvine, *Chemistry of Materials*, 16 (2004) 4116-4121.
- [69] M. Mogensen, N.M. Sammes, G.A. Tompsett, *Solid State Ionics*, 129 (2000) 63-94.
- [70] R.J. Gorte, H. Kim, J.M. Vohs, *Journal of Power Sources*, 106 (2002) 10-15.
- [71] V. V. Kharton, E. N. Naumovich, V. N. Tikhonovich, I. A. Bashmakov, L. S. Boginsky, A. V. Kovalevsky, *Journal of Power Sources*, 79 (1999) 242-249.
- [72] M. Mogensen, T. Lindegaard, U.R. Hansen, G. Mogensen, *Journal of the Electrochemical Society*, 141 (1994) 2122-2128.

-
- [73] V.V. Kharton, A.A. Yaremchenko, A.A. Valente, E.V. Frolova, M.I. Ivanovskaya, J.R. Frade, F.M.B. Marques, J. Rocha, *Solid State Ionics*, 177 (2006) 2179-2183.
- [74] A.O. Störmer, P. Holtappels, H. Tu, U. Stimming, in: J. Huijsmans (Ed.), 5th European SOFC Forum, Lucerne, Switzerland, 1-5 July 2002, p.343-350.
- [75] H. Uchida, S. Arisaka, M. Watanabe, *Electrochemical and Solid State Letters.*, 2, (1999) 428-430.
- [76] H. Uchida, T. Osuga, M. Watanabe, *Journal of the Electrochemical Society*, 146 (1999) 1677-1682.
- [77] H. Uchida, S. Suzuki, A. Watanabe, in: S. C. Singhal, M. Dokiya (Eds.), *Solid Oxide Fuel Cells VIII*, PV 2003-07, p. 728-736, The Electrochemical Society Proceedings Series, Pennington, NJ (2003).
- [78] S. Primdahl, M. Mogensen, *Solid State Ionics*, 152-153 (2002) 597-608.
- [79] W. Liu, M. Flytzani-Stephanopoulos, *Journal of Catalysis*, 153 (1995) 304-316.
- [80] S. McIntosh, J.M. Vohs, R.J. Gorte, *Electrochimica Acta*, 47 (2002) 3815-3821.
- [81] R. Craciun, R.J. Gorte, J.M. Vohs, C. Wang, W.L. Worrel, *Journal of the Electrochemical Society*, 146 (1999) 4019-4022.
- [82] R.J. Gorte, J.M. Vohs, S. McIntosh, *Solid State Ionics*, 175 (2004) 1-6.
- [83] S. Park, J.M. Vohs, R.J. Gorte, *Nature* 404 (2000) 265-267.
- [84] T. Horita, N. Sakai, H. Yokokawa, M. Dokiya, T. Kawada, *Solid State Ionics*, 86-88, (1996) 1259-1266.
- [85] E. Perry Murray, T. Tsai, S. A. Barnett, *Nature* 400 (1999) 649-651.
- [86] T. Tsai, S.A. Barnett, *Journal of the Electrochemical Society*, 145 (1998) 1696-1701.
- [87] E.J.L. Schouler, M. Kleitz, *Journal of the Electrochemical Society*, 134 (1987) 1045-1050.
- [88] L.S. Wang, S.A. Barnett, *Solid State Ionics*, 61 (1993) 273-276.
- [89] S. Tao, J.T.S. Irvine, *Journal of The Electrochemical Society*, 151 (2004) A252-A259.
- [90] S.P. Jiang, X.J. Chen, S.H. Chan, J.T. Kwok, *Journal of the Electrochemical Society*, 153 (2006) A850-A856.
- [91] K.E. Swider, W.L. Worrell, *Journal of the Electrochemical Society*, 143 (1996) 3706-3711.
- [92] S. Tao, J.T. S. Irvine, *Journal of Solid State Chemistry*, 165 (2002) 12-18.
- [93] M. Mori, Y. Hier, *Journal of the American Society*, 84 (2001) 2573-2578.
- [94] N. Mori, Y. Hiei, N.M. Sammes, *Solid State Ionics*, 135 (2000) 743-748.
- [95] P. Vernoux, J. Guindet, M. Kleitz, *Journal of the Electrochemical Society*, 145 (1998) 3487-3492.
- [96] S.P. Jiang, L. Liu, K.P. Ong, P. Wu, J. Li, J. Pu, *Journal of Power Sources*, 176 (2008) 82-89.
- [97] J. Sfeir, J. Van Herle, J. McEvoy, *Journal of the European Ceramic Society*, 19 (1999) 897-902.
- [98] J. Sfeir, *Journal of Power Sources*, 118 (2003) 276-285.
- [99] J. Sfeir, P. A. Buffat, P. Möckli, N. Xanthopoulos, R. Vasquez, H. J. Mathieu, J. Van herle, K. R. Thampi, *Journal of Catalysis*, 202 (2001) 229-244.

-
- [100] R. Raffaele, H.U. Anderson, D.M. Sparlin, P.E. Parris, *Physical Review B*, 43 (1991) 7991-7999.
- [101] S. Tao, J.T.S. Irvine, *The Chemical Record*, 4 (2004) 83-95.
- [102] G. Pudmich, B. A. Boukamp, M. Gonzalez-Cuenca, W. Jungen, W. Zipprich, F. Tietz, *Solid State Ionics*, 135 (2000) 433-438.
- [103] S. Tao, J.T.S. Irvine, *Nature Materials*, 2 (2003) 320-323.
- [104] S. Tao, J.T.S. Irvine, in H. Yokokawa, S.C. Singhal (Eds.), *Solid Oxide Fuel Cells VII*, PV 2001-16, p. 793-802, *The Electrochemical Society Proceedings Series*, Pennington, NJ (2001).
- [105] J. Sfeir, J. Van herle, R. Vasquez, in: J. Huijsmans (Ed.), *5th European SOFC Forum*, Lucerne, Switzerland, 1-5 July 2002, p.570-577.
- [106] P. Vernoux, M. Guillo, J. Fouletier, A. Hammou, *Solid State Ionics*, 135 (2000) 425-431.
- [107] S. Primdhal, J.R. Hansen, L. Grahl-Madsen, P.H. Larsen, *Journal of the Electrochemical Society*, 148 (2001) A74-A81.
- [108] N. Gunasekaran, N. Bakshi, C.B. Alcock, J.J. Carberry, *Solid State Ionics*, 83 (1996) 145-150.
- [109] J. Sfeir, J. Van Herle, A.J. McEvoy, in: P. Stevens (Eds), *Proceedings of the Third European SOFC Forum*, Nantes, France, 2-5 June 1998, p.267-276.
- [110] D.P. Sutija, T. Norby, P.A. Osborg, P. Kofstad, in: S. C. Singhal, H. Iwahara (Eds.), *Solid Oxide Fuel Cells III*, PV 93-4, p. 552-561, *The Electrochemical Society Proceedings Series*, Pennington, NJ (1993).
- [111] A. Holt, E. Ahlgren, F.W. Poulsen, in: S. C. Singhal, H. Iwahara (Eds.), *Solid Oxide Fuel Cells III*, PV 93-4, p. 562-571, *The Electrochemical Society Proceedings Series*, Pennington, NJ (1993).
- [112] O.A. Marina, N.L. Canfield, J.W. Stevenson, *Solid State Ionics*, 149 (2002) 21-28.
- [113] O. A. Marina, L.R. Pederson, in: J. Huijsmans (Ed.), *5th European SOFC Forum*, Lucerne, Switzerland, 1-5 July 2002, p.481-489.
- [114] P.R. Slater, D.P. Fagg, J.T.S. Irvine, *Journal of Materials Chemistry*, 7 (1997) 2495-2498.
- [115] P.R. Slater, J.T.S. Irvine, *Solid State Ionics*, 120 (1999) 125-134.
- [116] J. Canales-Vásquez, S.W. Tao, J.T.S. Irvine, *Solid State Ionics*, 159 (2003) 159-165.
- [117] S. Hui, A. Petric, *Journal of the European Ceramic Society*, 22 (2002) 1673-1681.
- [118] S. Hui, A. Petric, *Journal of the Electrochemical Society*, 149 (2002) J1-J10.
- [119] P. Vernoux, E. Djurado, M. Guillo, *Journal of the American Ceramic Society*, 84 (2001) 2289-2295.
- [120] A.-L. Sauvet, J. Fouletier, *Journal of Power Sources*, 101 (2001) 259-266.
- [121] A.-L. Sauvet, J. Fouletier, F. Gaillard, M. Primet, *Journal of Catalysis*, 209 (2002) 25-34.
- [122] S. Wang, Y. Jiang, Z. Zhang, W. Li, J. Yan, Z. Lu, *Solid State Ionics*, 120 (1999) 75-84.
- [123] A. Hartley, M. Shahibzada, M. Weston, I.S. Metcalfe, D. Mantzavinos, *Catalysis Today*, 55 (2000) 197-204.
- [124] T.D. McColm, J.T.S. Irvine, *Solid State Ionics*, 152-153 (2002) 615-623.

-
- [125] P.R. Slater, J.T.S. Irvine, *Solid State Ionics*, 124 (1999) 61-72.
- [126] S. Tao, J.T.S. Irvine, *Solid state Ionics*, 154/155 (2002) 659-667.
- [127] S. Tao, J.T.S. Irvine, *Journal of Materials Chemistry*, 12 (2002) 2356–2360.
- [128] O. Porat, C. Heremans, H.L. Tuller, *Solid State Ionics*, 94 (1997) 75-83.
- [129] S. Zha, P. Tsang, Z. Cheng, M. Liu, *Journal of Solid State Chemistry* 178 (2005) 1844-1850.
- [130] S. Tao, J.T.S Irvine, in: S. C. Singhal, M. Dokiya (Eds.), *Solid Oxide Fuel Cells VIII*, PV 2003-07, p. 793-802, The Electrochemical Society Proceedings Series, Pennington, NJ (2003).
- [131] J. Liu, B.D. Madsen, Z. Ji, S.A. Barnett, *Electrochemical and Solid State Letters*, 5 (2002) A122-A124.
- [132] J.C. Viguié, in: D. Reidel (Ed.), *Hydrogen as an Energy Carrier*, Proceeding of the 3rd International Seminar, Lyon, 25-27 May 1983, p. 36
- [133] A. Hauch, S.D. Ebbesen, S.H. Jensen, M. Mogensen, *Journal of Materials Chemistry*, 18 (2008) 2331-2340.
- [134] A. Hauch, S.H. Jensen, S. Ramousse, M. Mogensen, *Journal of the Electrochemical Society*, 153 (2006) A1741-A1747.
- [135] O.A. Marina, L. R. Pederson, M. C. Williams, G. W. Coffey, K. D. Meinhardt, C. D. Nguyen, E. C. Thomsen, *Journal of the Electrochemical Society*, 154 (2007) B452-B459.
- [136] W. Dönitz, E. Erdle, *International Journal of Hydrogen Energy*, 10 (1985) 291-295.
- [137] A. Hauch, S. H. Jensen, M. Menon, M. Mogensen, in: L.S. Petersen, H. Larsen (Eds.), *Proceedings of Risø International Energy Conference*, Risø, Denmark, 23 - 25 May 2005, p.216-230.
- [138] N. Christiansen, S. Kristensen, H.H. Larsen, M. Mogensen, P.V. Hendriksen, S. Linderorth, , in: J. Huijsmans (Ed.), *5th European SOFC Forum*, Lucerne, Switzerland, 1-5 July 2002, p. 34-41.
- [139] A. Hauch, Thèse, Risø, Danemark (2007).
- [140] A. Hauch, S. H. Jensen, J. B. Bilde-Sørensen, M. Mogensen, *Journal of The Electrochemical Society*, 154 (2007) A619–A626.
- [141] J. Sehested, *Catalysis Today*, 111 (2006) 103-110.
- [142] A. Hauch, J.S. Jensen, M. Mogensen, in: S. linderorth, A. Smith, N. Bonanos, A. Hagen, L. Mikkelsen, K. Kammer, D. Lybye, P.V. Hendriksen, F.W. poulsen, M. Mogensen, W.G. Wang (Eds.), *Proceedings of the 26th Risoe International Symposium on Material Science: Solid State Electrochemistry*, Risoe, Denmark, 4-8 Sept. 2005, p. 203-208.
- [143] H. Uchida, S. Watanabe, Y. Tao, N. Osada, M. Watanabe, *ECS Transactions*, 7 (2007) 365-371.
- [144] H. Uchida, N. Osada, M. Watanabe, *Electrochemical and Solid State Letters*, 7 (2004) A500-A502.
- [145] O.A. Marina, L.R. Pedersonin, in: M. Mogensen (Ed.), *Proceedings of the 6th European Solid Oxide Fuel Cell Forum*, Lucerne, Switzerland, 28 June-2 July 2004, p.388.
- [146] D.M. Bastidas, S. Tao, J.T.S Irvine, *Journal of Materials Chemistry*, 16 (2006) 1603-1605.
- [147] C. Clausen, C. Bagger, J. B. Bilde-Sørensen, A. Horsewell, *Solid State Ionics*, 70 (1994) 59-64.

-
- [148] J.A.M. Vanroosmalen, E.H.P. Cordfunke, *Solid State Ionics*, 52 (1992) 303-312.
- [149] T. Kawada, N. Sakai, H. Yokokawa, M. Dokiya, I. Anzai, *Solid State Ionics*, 50 (1992) 189-196.
- [150] K. Wiik, C.R. Schmidt, S. Faaland, S. Shamsili, M.A. Sinarsrud, T. Grande, *Journal of the American Ceramic Society*, 82 (1999) 721-728.
- [151] S. Yoon, J. Han, S. Nam, T. Lim, I. Oh, S. Hong, Y. Yoo and H. Lim, *Journal of Power Sources*, 106 (2002) 160-166.
- [152] P. Plonczak, M. Gazda, B. Kusz, P. Jasinski, *Journal of Power Sources*, 181 (2008) 1-7.
- [153] S.P. Simner, J.F. Bonnett, K.D. Canfield, K.D. Meinhardt, J.P. Shelton, V.L. Sprenkle, J.W. Stevenson, *Journal of Power Sources*, 113 (2003) 1-10.
- [154] F. Tietz, *Materials. Science Forum*, 426-432 (2003) 4465-4470.
- [155] K. Yasumoto, Y. Inagaki, M. Shiono, M. Dokiya, *Solid State Ionics*, 148 (2002) 545-549.
- [156] K.B. Yoo, G.M. Choi, *Journal of the European Ceramic Society*, 27 (2007) 4211-4214.
- [157] H. Ullmann, N. Trofimenko, F. Tietz, D. Stover, A. Ahmad-Khanlou, *Solid State Ionics*, 138 (2000) 79-90.
- [158] T. Horita, K. Yamaji, N. Sakai, H. Yokokawa, A. Weber, E. Ivers-Tiffée, *Solid State Ionics*, 133 (2000) 143-152.
- [159] E. Ivers-Tiffée, A. Weber, D. Herbstritt, *Journal of the European Ceramic Society*, 21 (2001) 1805-1811.
- [160] C.K.M. Shaw, J.A. Kilner, S.J. Skinner, *Solid State Ionics*, 135 (2000) 765-769.
- [161] P. Hjalmarsson, M. Sogaard, A. Hagen, M. Mogensen, *Solid State Ionics*, 179 (2008) 636-646.
- [162] R. Chiba, F. Yoshimura, Y. Sakurai, *Solid State Ionics*, 152-153 (2002) 575-582.
- [163] R. Chiba, F. Yoshimura, Y. Sakurai, *Solid State Ionics*, 124 (1999) 281-288.
- [164] G. Kostogloudis, C. Ftikos, A. Ahmad-Khanlou, A. Naoumidis, D. Stoever, *Solid State Ionics*, 134 (2000) 127-138.
- [165] T. Ishihara, T. Kudo, H. Matsuda, Y. Takita, *Journal of the Electrochemical Society*, 142 (1995) 1519-1524.
- [166] S. Hashimoto, H. Iwahara, *Journal of Electroceramics*, 4 (2000) 225-231.
- [167] H. Fukunaga, M. Koyama, N. Takahashi, C. Wen, K. Yamada, *Solid State Ionics*, 132 (2000) 279-285.
- [168] Y. Takeda, H. Ueno, N. Imanishi, O. Yamamoto, N. Sammes, M.B. Phillipps, *Solid State Ionics*, 86-88 (1996) 1187-1190.
- [169] W. Wang, Y. Huang, S. Jung, J.M. Vohs, R. J. Gorte, *Journal of The Electrochemical Society*, 153 (2006) A2066-A2070.

Chapitre II : Montages expérimentaux et techniques d'étude

I.1 Introduction

Les performances de l'anode et de la cathode dans une pile à combustible à oxyde électrolyte solide (SOFC) ou dans un électrolyseur à haute température de la vapeur d'eau (EVHT) dépendent fortement de leurs microstructures. Pour une composition donnée, les paramètres prépondérants sont l'aire géométrique de la zone réactionnelle (zone de contact triple dans le cas d'un mélange conducteur ionique/conducteur électronique ou interface solide/gaz dans le cas d'un conducteur mixte) et la porosité ouverte dans le volume de l'électrode. Ces deux paramètres sont déterminés tout d'abord par les caractéristiques de la poudre initiale. L'obtention d'une zone réactionnelle étendue permet d'atteindre des densités de courant élevées. La porosité ouverte permet aux gaz consommés d'accéder aux sites réactionnels et aux gaz produits d'en repartir. Cette porosité ne doit pas être trop élevée afin de conserver une tenue mécanique suffisante. La méthode de synthèse de la poudre initiale et les conditions de traitement thermique (adhésion sur la membrane d'électrolyte dans le cas d'une électrode poreuse ou frittage dans le cas d'une électrode dense) vont également intervenir sur la microstructure finale de l'électrode [1]. La diminution de la taille des grains du matériau d'électrode avant frittage peut augmenter de manière significative l'aire de la zone de contact triple [2] et donc améliorer les performances. En terme d'élaboration, la synthèse de particules de faible taille moyenne rend possible la fabrication d'électrodes de forte surface spécifique et de microstructure homogène (cas des électrodes poreuses) et augmente l'aptitude au frittage de la poudre (cas des électrodes denses). Mais l'utilisation d'une poudre de granulométrie fine ne garantit pas toujours une meilleure activité électrochimique, même s'il est toujours plus facile de partir d'une poudre fine dont on peut ensuite ajuster la taille de grains par un traitement préalable au frittage ou par le frittage lui-même [3].

Différentes méthodes de synthèse permettent d'obtenir des poudres fines, telles que les synthèses par précipitation ou par voies sol-gel et dérivées, la mécanosynthèse (plus énergétique que la voie solide traditionnelle), ou même des méthodes par pulvérisation telles que la pyrolyse ou le plasma. Différents procédés ont été testés au cours de ce travail, à la fois par voie solide (co-broyage de précurseurs) et par voie chimique. La voie solide étant plus rapide, ce procédé a permis de prévoir les conditions limites de traitement thermique permettant de synthétiser le composé LSCM ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_3$). Ces conditions ont été ensuite validées lors de la mise en œuvre de procédés par voie chimique. La voie sèche étant plus rapide, ce procédé a été utilisé pour se faire un aperçu de la difficulté d'obtention de la

phase à synthétiser (notamment vis-à-vis de l'atmosphère de calcination). Ensuite, différentes techniques de synthèse en voie humide ont été mises en oeuvre dans le but d'obtenir une poudre plus homogène et si possible plus fine et éviter les broyages et recuits répétitifs, souvent la source de contamination.

I.2 Précurseurs

Toutes les méthodes de synthèse nécessitent un choix puis une préparation préalable des précurseurs. Les carbonates et oxydes sont calcinés dans le but principal de les déshydrater/décarbonater. Les autres précurseurs (nitrates notamment) ont subi une perte au feu et la quantité initialement introduite a été calculée à partir de la valeur de la masse perdue obtenue. La nature des précurseurs utilisés dans le cadre de ce travail est indiquée dans le tableau II-1.

Tableau II- 1 : description des précurseurs utilisés.

Précurseur	Formule	Fournisseur	Synthèse
oxyde de lanthane	La_2O_3	Rhodia, 99,99%	solide et chimique
carbonate de strontium	SrCO_3	Alfa Aesar, 99,9%	solide et chimique
carbonate de manganèse	MnCO_3	Alfa Aesar, 99,985%	chimique
oxyde de manganèse	Mn_2O_3	GFS Chemicals 99,9%	solide
nitrate de chrome	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Alfa Aesar, 99,99%	chimique
nitrate de cérium	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Prolabo, Rectapur 99,5%	chimique
carbonate de baryum	BaCO_3	Alfa Aesar, 99,95%	solide et chimique

I.3 Voie solide

I.3.1 Broyage manuel

La synthèse par voie solide d'oxydes de formule générale $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_3$ (LSCM) a été largement décrite dans la littérature [4,5,6,7,8,9,10,11,12,13]. Les poudres de précurseurs (oxydes et carbonates) dans les proportions stoechiométriques sont mélangées et ensuite broyées. Cette méthode nécessite des températures de calcination généralement supérieures à 1000°C (jusqu'à 1400°C) et des paliers isothermes de plusieurs heures (jusqu'à 20 heures) pour synthétiser la phase LSCM pure. Les précurseurs des composés synthétisés par voie solide étant en général de dimensions largement plus importantes que les atomes (au moins un

facteur 1000), l'utilisation de telles voies nécessite une température élevée afin de réaliser la diffusion à l'état solide indispensable pour former la phase souhaitée [14]. Cette procédure conduit généralement à la croissance de la taille moyenne des particules, ce qui peut être préjudiciable à l'élaboration du matériau et à son comportement en fonctionnement.

Après mélange, les précurseurs sous forme d'oxydes ont été broyés manuellement dans un mortier en agate. Le mélange obtenu a été ensuite pastillé puis calciné à plusieurs reprises. Ces étapes successives conduisent généralement à l'introduction d'impuretés mais il suffit d'une ou deux calcinations successives pour se rendre compte si la formation de la phase cristalline recherchée est possible et si la présence d'impuretés n'est alors liée qu'à une réactivité limitée des précurseurs pour la méthode de synthèse mise en oeuvre.

I.3.2 Attrition/mécano-synthèse

Il s'agit d'une technique de broyage à haute énergie. Deux composés ont été synthétisés par cette méthode : $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ (LSCM) et $\text{La}_{0.65}\text{Ce}_{0.1}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ (CeLSCM 10). Les précurseurs sous forme d'oxydes ont été mélangés et broyés une vingtaine d'heures dans l'hexane au moyen d'un broyeur planétaire, avec des billes d'agate. Le protocole est décrit plus précisément en annexe 1. Les mélanges ont ensuite été calcinés à 1250°C pendant deux heures sous argon. Les composés obtenus ont été analysés par diffraction des rayons X sur poudre (cf. Annexe 2). Une pollution provenant des billes d'agate est observée sous forme de composés silicatés ; par exemple, le composé Sr_2SiO_4 a été mis en évidence dans le cas de CeLSCM 10. Il semble que le strontium qui, dans un sens, est contraint à adopter la structure cristallographique de l'oxyde (induisant la valence mixte du manganèse, entre autre) ait quitté l'arrangement atomique correspondant pour former une phase stable avec la silice.

Le principal inconvénient de cette technique est la difficulté à éviter la contamination des poudres par la jarre et les billes. Des exemples de pollution ont été rapportés dans la littérature, comme la contamination par 30 % de fer et 1 % de chrome d'échantillons de zircons nanométriques préparés par cette technique avec des billes d'acier [15]. Une solution serait d'utiliser des bols de broyage et des billes de zircone. Dans cette étude, ce type de procédé a été finalement mis de côté pour ne s'intéresser qu'aux voies chimiques. Ce choix a été motivé notamment par le fait que la formation de la phase LSCM devait apparaître à plus basse température qu'avec le procédé précédent puisque le précurseur synthétisé par voie chimique est plus homogène à l'échelle atomique. En effet, pour des techniques sol-gel de type polymérique (voies nitrate-citrate ou gel polyacrylamide), les cations sont immobilisés

par le réseau réticulé du polymère formé pendant la synthèse, ce qui facilite l'étape de formation du composé obtenu, en général, en une seule étape de calcination.

I.4 Voie chimique

I.4.1 Co-précipitation

La co-précipitation apparaît comme une voie prometteuse et versatile pour la préparation à basse température de poudres fines, pures et faiblement agglomérées [16,17,18]. A titre d'exemple, après calcination à respectivement 1000 °C et 1100 °C pendant 2 heures, la taille moyenne de particules de $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$, synthétisé par co-précipitation, a été trouvée égale à 250 et 450 nm [19]. Après calcination à 1400 °C, la taille moyenne des particules d'une poudre synthétisée par voie solide est de l'ordre de 1,6 μm . Cette méthode est basée sur la précipitation simultanée de plusieurs sels précurseurs, l'objectif étant d'obtenir un co-précipité homogène et finement divisé. Une agitation soutenue est donc nécessaire pour obtenir une répartition aléatoire des précurseurs dans le précipité. Pour les solutions solides à base de LSCM, ces opérations ont été effectuées sous atmosphère inerte (typiquement de l'argon) afin d'éviter une oxydation du chrome (Cr^{3+} en Cr^{4+}) ou du cérium (Ce^{3+} en Ce^{4+}). Le protocole expérimental de cette méthode est décrit plus précisément en Annexe 2.

Des analyses chimiques réalisées sur les précurseurs obtenus montrent que leur stoechiométrie est légèrement différente de celle attendue, malgré les précautions prises lors des étapes de lavage. Après co-précipitation, le mélange a été distillé à l'aide d'un rotavapor, puis la pâte obtenue a été rincée plusieurs fois avec de l'eau déionisée. Il semble que cette étape de rinçage puisse entraîner une partie du strontium. Il aurait été possible d'ajuster la quantité de strontium initiale de façon à obtenir la quantité finale désirée mais compte tenu de la relative complexité de la procédure expérimentale, une autre méthode de synthèse en voie humide a été privilégiée dans le cadre de ce travail.

I.4.2 Citrate nitrate

Cette méthode, répandue pour la synthèse d'oxydes [20,21] a été appliquée à l'élaboration de LSCM [22,23,24]. Elle est basée sur la complexation des cations par un agent chélatant et met en jeu des réactions exothermiques, dégageant une énergie importante. Par rapport à la voie solide classique, cette méthode permet, en principe, d'utiliser des températures de traitement thermique plus basses, des temps de réaction plus courts et d'obtenir des poudres de surfaces spécifiques importantes [24].

Le but est de préparer une solution initiale dans laquelle les cations sont complexés de manière la plus stable possible. Les complexes qui se forment sont des chélates. Les agents chélatants les plus couramment utilisés sont les polyphosphates ou les acides carboxyliques [25,26] tels que l'acide citrique [27,28,29,30]. Dans ce cas, le ligand déplace certaines molécules (en général H_2O , éventuellement OH^-) de la sphère de coordination du métal pour établir des liaisons de coordination beaucoup plus stables.

Une solution d'acide citrique et d'acide nitrique a été réalisée en mélangeant de l'acide citrique anhydre (Alfa Aesar, 99,5%), sous forme de poudre dissoute dans une petite quantité d'eau distillée, et de l'acide nitrique (Carlo Erba, 69,5%) en chauffant légèrement (environ 50 °C). La quantité d'acide nitrique a été calculée en tenant compte de la charge du cation en solution (e.g. 2 moles d'acide nitrique pour une mole de strontium puisque le nitrate correspondant est $Sr(NO_3)_2$, 3 moles d'acide nitrique pour une mole de lanthane (La^{3+}), etc...), excepté pour les précurseurs venant sous forme de nitrates. Les éléments sont dissous sous forme d'oxyde (La_2O_3), de carbonates ($SrCO_3$, $BaCO_3$, $MnCO_3$) ou de nitrates ($Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$). La température de cette solution lors de la dissolution des éléments varie entre 60 °C et 80 °C. Une fois tous les éléments dissous, le pH devient négatif. La solution a été alors neutralisée à pH ~ 7,5 en ajoutant de l'ammoniaque. La température de la solution a été augmentée (85 à 95 °C) afin d'obtenir un gel qui a été déshydraté dans une étuve à 100-110°C jusqu'à formation d'un solide (xérogel). Celui-ci a été grossièrement broyé et pyrolysé au moyen d'un épiradiateur (chauffage IR). La poudre récupérée a été broyée et calcinée selon le traitement thermique désiré. L'étape de pyrolyse est dite autocombustive car le xérogel contient à la fois des ions nitrates (oxydant) et citrates (réducteur). Après une légère étape d'initiation, menée au moyen de l'épiradiateur, la réaction s'auto entretient (notre cas), voire, si le ratio citrates/nitrates est trop faible, peut devenir violente et entraîner une ségrégation cationique, autrement dit le contraire de ce qui était recherché. Nous appelons précurseur le produit issu de l'étape de pyrolyse.

I.5 Traitements thermiques

I.5.1 Calcination

Le précurseur est calciné afin d'éliminer les éventuelles impuretés organiques restant après pyrolyse, puis de le transformer en oxyde monophasé, si possible en une seule étape. La minimisation de la granulométrie de la poudre dépend de la nature de l'atmosphère gazeuse et de la température de calcination.

➤ Choix du gaz

La plupart des poudres ont été calcinées sous atmosphère inerte, c'est-à-dire sous argon. En effet, l'oxygène de l'air favorise la croissance des particules et peut oxyder certains éléments contenus dans les poudres, comme le cérium ou le chrome. A l'inverse, une calcination à haute température sous argon hydrogéné conduit à une réduction un peu trop forte de certains éléments comme le manganèse (formation de MnO). D'autres poudres ont été calcinées sous air. Ces cas particuliers seront précisés par la suite.

➤ Température de calcination :

La décomposition thermique des poudres pyrolysées a été caractérisée grâce à des analyses thermogravimétrique (ATG) et thermodifférentielle (ATD) (vitesse de montée/descente $5^{\circ}.\text{min}^{-1}$, palier à 1360°C , sous air) couplées effectuées en utilisant un équipement SETARAM (24S). La vitesse de montée en température des calcinations est différente, elle est de $2^{\circ}.\text{min}^{-1}$.

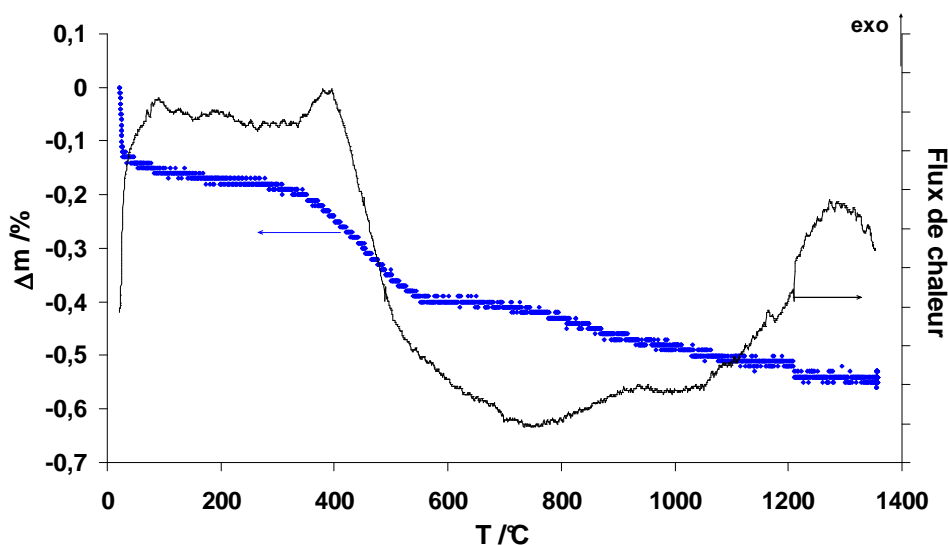


Figure II- 1 : ATD/ATD sous air de la poudre CeLSCM 25 pyrolysée.

La figure II-1 présente un exemple d'analyses thermiques caractéristiques des solutions solides à base de LSCM étudiées dont les évolutions sont en accord avec les résultats de la littérature [28]. La première perte de masse observée, correspondant à un pic endothermique, peut être associée à l'élimination d'eau dont la quantité initiale est liée à la nature du précurseur. Un second pic endothermique entre 260 et 340 °C annonce l'amorce de la réaction d'autocombustion correspondant au large pic exothermique observé vers 390 °C. Ce dernier pic s'accompagne d'une forte perte de masse. A ce stade, il ne reste normalement

plus que des espèces carbonates et oxydes. La perte de masse enregistrée au dessus de 700 °C correspond à la décomposition des espèces carbonatées conduisant à la formation de la phase LSCM. Ces observations ont été confrontées à celles obtenues par diffraction des rayons X afin de déterminer la température optimale de cristallisation de cette phase.

Dans les cas où une atmosphère neutre s'est avérée nécessaire pour former la phase pure attendue, le cycle de calcination a été adapté. Dans un premier temps, les poudres ont été calcinées sous air pour une rampe de montée en température égale à 2 °.min⁻¹ suivie d'un palier isotherme à 600 °C pendant 2 à 3 heures afin de s'assurer que les seules espèces carbonées restantes étaient des carbonates. La valeur de la plus faible rampe en température (2 °.min⁻¹) a été choisie afin d'atteindre l'équilibre avec la phase gazeuse environnante (air ou argon). Dans le cas contraire, le passage sous atmosphère neutre, voie réductrice, conduirait inmanquablement à la formation de carbone et dérivés. La chambre du four utilisé pour le traitement thermique a donc été mise sous vide puis un balayage d'argon a été effectué. Le cycle de calcination a été alors poursuivi sous argon (rampe en température : 2° .min⁻¹) jusqu'à un palier isotherme à une température et une durée données. Un temps de calcination minimal a été privilégié par rapport à la température afin d'éviter tout grossissement des particules de poudre. La décroissance de la température a été ensuite effectuée sous argon (5 °.min⁻¹). Des rampes de température identiques ont été utilisées lors des traitements thermiques sous air et le palier intermédiaire à 600 °C a été supprimé puisque les espèces carbonatées (sauf carbonates) seront directement calcinées.

I.5.2 Frittage

L'élaboration d'électrodes de microstructure contrôlée (dépôts minces d'électrodes poreuses ou électrodes denses ponctuelles) nécessite la connaissance des gammes de température correspondant respectivement à la formation des zones de raccordement entre les particules initiales des poudres et à la densification maximale du cru. Ces informations permettent également de préciser la température optimale d'adhésion d'une électrode poreuse sur une membrane d'électrolyte tout en contrôlant la coalescence des particules initiales (contrôle de la porosité ouverte dans le volume de l'électrode) et de déterminer le coefficient de dilatation thermique du composé.

Le comportement thermique des solutions solides de LSCM a été étudié sous argon au moyen d'un dilatomètre SETARAM (DHT 2050K). Les poudres ont été mises en forme par pressage uniaxial (100 MPa). Les mesures dilatométriques ont été entreprises entre 20 °C et 1550 °C pour une rampe en température égale à 5 °C.min⁻¹. L'étude initiale de faisabilité des

matériaux a été réalisée à partir de poudres élaborées par voie solide. Cette caractérisation a été poursuivie sur les matériaux sélectionnés synthétisés par voie citrate-nitrate. Dans les conditions choisies, les matériaux sont monophasés (sauf indication contraire) et des barreaux denses (de densités relatives supérieures à 95 % de la densité théorique) ont pu être réalisés selon le cycle thermique suivant : rampes en températures de 5 °C.min⁻¹, palier à 1500 ou 1550°C pendant 10 à 15 h, sous argon.

II Caractérisations physico-chimiques

II.1 Diffraction des rayons X

La pureté des phases a été examinée par diffraction des rayons X sur poudre, la limite de détection étant de quelques pourcents. Cette technique de caractérisation a également été utilisée pour déterminer la structure cristalline des composés étudiés. Les enregistrements ont été réalisés sur deux diffractomètres différents. Le type d'appareillage utilisé est précisé dans la légende des diffractogrammes expérimentaux. Le premier est un diffractomètre de type D8 Advance (BRUKER) à goniomètre vertical Bragg-Brentano, équipé d'une anticathode en cuivre, d'un monochromateur en graphite et d'un détecteur rapide Lynxeye avec un filtre au nickel permettant d'atténuer le rayonnement K_β du cuivre, mais sans monochromateur. Le second est un diffractomètre sur poudre (D8 Advance BRUKER) utilisé en réflexion (géométrie de Bragg-Brentano) avec une anticathode en cuivre comme source de rayons X, un monochromateur avant en germanium qui sélectionne la raie K_{α1} du cuivre et un détecteur linéaire de type Vantec.

A partir de diffractogrammes sur poudres monophasées, les paramètres structuraux des composés étudiés ont été déterminés par la méthode de Rietveld grâce au logiciel Fullprof[®] et son interface graphique WinPLOTR [31]. Dans un premier temps, les paramètres de maille et le groupe d'espace ont été déterminés en comparant les diffractogrammes expérimentaux avec ceux de la littérature pour des matériaux de compositions voisines, et en essayant d'affiner la position exacte des raies dans le groupe d'espace choisi. Le profil de raies est affiné en mode "Full Pattern Matching", ce qui correspond à un affinement sans contrainte structurale, à l'aide d'une fonction de type pseudo-Voigt (mélange linéaire Gaussien-Lorentzien caractérisé par un coefficient η). L'évolution des largeurs des raies avec l'angle θ a été également affinée, suivant une loi de Cagliotti (1958). Cette loi décrit la dépendance angulaire de la largeur de pic à mi-hauteur en fonction de trois paramètres U, V et W selon la relation :

$$H^2 = U \times \tan^2(\theta) + V \times \tan(\theta) + W \quad [\text{II.1}]$$

avec H la largeur du pic à mi-hauteur. D'autres paramètres sont pris en compte, comme l'asymétrie des raies à bas θ et le décalage de l'échantillon. A partir des valeurs approchées des paramètres de maille rapportées dans la littérature, et après plusieurs itérations, un premier affinement des paramètres de maille a été réalisé. Les positions atomiques ont pu être déterminées à l'aide d'un affinement par la méthode de Rietveld. Il s'agit d'un affinement de l'intensité des raies tenant compte des coordonnées des atomes dans la maille. Les valeurs des paramètres de déplacement atomique isotrope (B_{iso}) ont généralement été fixées, sauf indication contraire. Les valeurs sont les suivantes : $B_{\text{iso}} = 0,8 \text{ \AA}^2$ pour les cations du site A de la structure pérovskite, $B_{\text{iso}} = 0,6 \text{ \AA}^2$ pour les cations du site B et $B_{\text{iso}} = 1,2 \text{ \AA}^2$ pour les ions oxygène.

La qualité de l'affinement est classiquement caractérisée par différents facteurs d'accord: R profil (R_p), R profil pondéré (R_{wp}), R « expected » (R_{exp}) qui correspond à la valeur espérée de R_{wp} et χ^2 (qui doit tendre vers 1 à la convergence). Ces facteurs sont définis selon les expressions suivantes :

$$R_p = \frac{\sum_i |Y_i - Y_{ci}|}{\sum_i Y_i} \quad [\text{II- 2}]$$

$$R_{\text{wp}} = \sqrt{\frac{\left(\sum_i W_i (Y_i - Y_{ci})^2 \right)}{\left(\sum_i W_i Y_i^2 \right)}} \quad [\text{II- 3}]$$

$$\chi^2 = \left(\frac{R_{\text{wp}}}{R_{\text{exp}}} \right)^2 \quad [\text{II- 4}]$$

$$\chi^2 = \frac{\left(\sum_i W_i (Y_i - Y_{ci})^2 \right)}{(N - P + C)} \quad [\text{II- 5}]$$

où N est le nombre de points expérimentaux, P le nombre de paramètres affinés, C le nombre de paramètres contraints, Y_i l'intensité observée, Y_{ci} l'intensité calculée et W_i le poids assigné à une raie i .

En réalité, aucun de ces paramètres n'est réellement parfait pour juger de la qualité d'un affinement, surtout si on les considère individuellement. Il existe bien un autre indicateur plus pertinent que les autres, appelé facteur de Bragg, défini de la façon suivante :

$$R_B = \frac{\sum_h |I_{obs,h} - I_{calc,h}|}{\sum_h I_{obs,h}} \quad \text{[II- 6]}$$

où $I_{obs,h}$ et $I_{calc,h}$ sont les intensités intégrées observées et calculées selon la formule de Rietveld.

Le facteur de Bragg n'est valable que dans le cas des affinements Rietveld complets, c'est-à-dire en tenant compte de la structure cristalline. En réalité, il est admis que le meilleur indicateur est de considérer graphiquement l'accord entre le modèle structural et l'expérience, souvent obtenu en considérant la courbe différence entre le diffractogramme calculé et le diffractogramme expérimental. Il faut noter également que les écarts types calculés par Fullprof sont en général sous-estimés car la méthode de calcul ne tient pas compte de corrélations locales. Cette erreur peut être corrigée avec le facteur σ_{corr} dit de Berar et Lelann [32] calculé par le programme, et qui intervient comme un facteur multiplicatif aux écarts types calculés classiquement. Cette correction est systématiquement prise en compte dans les résultats d'affinements présentés.

II.2 Microscopie Electronique à Balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) a été mise en œuvre pour caractériser la morphologie des poudres synthétisées et pour détecter une éventuelle réactivité des composés étudiés avec l'électrolyte choisi. Certaines poudres ont été caractérisées par Microscopie Electronique à Balayage, notamment en ce qui concerne leur morphologie mais également pour ce qui est de l'étude de la réactivité avec l'électrolyte. L'appareillage utilisé est un MEB FEG (ZEISS LEO). Trois types d'observations ont été réalisés : l'imagerie à partir des électrons secondaires et des électrons rétrodiffusés, qui renseignent respectivement sur la topographie de l'échantillon et sur sa composition chimique (contraste chimique de l'échantillon), et la spectrométrie en énergie (EDS) qui permet de cartographier et de déterminer la composition chimique de l'échantillon. Certaines observations ont également été réalisées avec un MEB LEO S440 (uniquement de l'imagerie à partir des électrons secondaires).

III Réactivité-stabilité

III.1 Réactivité

La compatibilité chimique des composés à base de LSCM avec l'électrolyte YSZ a été étudiée selon deux procédures expérimentales équivalentes respectivement au frittage des composés et à leur fonctionnement comme électrode.

Frittage

Les poudres de YSZ et de précurseur calciné ont été mélangées dans des proportions massiques équivalentes et broyées avant d'être mises en forme par pressage uniaxial (100 MPa). Le mélange a été ensuite recuit à la température de frittage des composés LSCM et CeLSCM 10, 1250 °C pendant 10 heures sous air ou sous argon. La poudre de zircone yttrée stabilisée utilisée est une poudre commerciale (TOSOH TZ8Y).

Fonctionnement

Après vérification de l'absence de toute réactivité, des pastilles élaborées selon la procédure précédente ont été recuites à 900 °C (température maximale utilisée lors des caractérisations électrochimiques) pendant 48 à 100 heures sous atmosphère réductrice ($H_2 + 3\% H_2O$). La microscopie électronique à balayage (MEB-FEG) et la diffraction des rayons X ont été utilisées pour détecter la présence éventuelle de phases additionnelles et toute modification structurale.

III.2 Stabilité

La stabilité temporelle des poudres frittées a été évaluée dans les conditions de fonctionnement, c'est à 900 °C pendant 48 heures (vitesse de montée et de descente en température égales à $5\text{ }^{\circ}\text{.min}^{-1}$), sous air, sous hydrogène sec ($2\% H_2 + 98\% Ar$), sous hydrogène humide ou sous vapeur d'eau. Dans les deux derniers cas, le gaz vecteur est également l'argon humidifié, le cas échéant, par de l'eau distillée à température ambiante ou à 60 °C). La pression partielle de vapeur d'eau a été prise égale à 0,2 atm (bullage à 60 °C). Les échantillons ont été ensuite caractérisés par diffraction des rayons X sur poudre. Ces essais ont été complétés par des mesures thermogravimétriques sous air avec l'équipement SETARAM (24S). Les vitesses de montée et descente en température ont été prises égales à $10\text{ }^{\circ}\text{.min}^{-1}$ et un palier isotherme a été réalisé entre 1100 et 1400 °C (selon les poudres) pendant 1 heure.

IV Caractérisations électriques et électrochimiques

IV.1 Conductivité électrique

Plusieurs méthodes et configurations de mesure sont envisageables pour mesurer la conductivité d'un matériau. Dans certaines conditions, la spectroscopie d'impédance complexe présente l'avantage de pouvoir distinguer la résistance intrinsèque du matériau, l'effet de blocage additionnel de la conduction dû aux interfaces internes (joints de grains, secondes phases, porosité) et les contributions résistives dues aux processus d'électrode. Le montage le plus couramment utilisé est une cellule à deux électrodes symétriques sur un échantillon de géométrie simple, généralement cylindrique, qui permet de déterminer avec précision le facteur géométrique. Cette configuration est adaptée aux matériaux d'électrolyte dont la conductivité est de l'ordre de 10^{-2} à 10^{-3} S.cm⁻¹, et ne peut être mise en œuvre pour des valeurs de conductivité supérieures à 1 S.cm⁻¹. Dans ces conditions, la conductivité des composés à base de LSCM a été déterminée sous courant continu à l'aide d'un montage à quatre électrodes [31]. Cette configuration permet de s'affranchir des surtensions d'électrodes et la résistance du circuit externe. Les mesures électriques correspondantes ont été entreprises sur des échantillons denses (au moins 95 % de la densité théorique).

En pratique, les échantillons ont été usinés sous la forme d'un cylindre avec deux gorges parallèles situées sur la circonférence à environ 3 mm de chaque face. Les deux faces parallèles ont été recouvertes d'une couche de laque de platine (Metalor) et le collectage du courant a été assuré par des grilles de platine. Un fil de platine (diamètre 0,2 mm) a été fixé dans chaque gorge à l'aide de laque de platine. Un recuit isotherme à 800 °C pendant 20 min a été ensuite entrepris afin d'éliminer le liant organique contenu dans la laque. Pour chaque mesure de conductivité à une température donnée, le courant I a été imposé entre les deux faces de l'échantillon par l'intermédiaire d'un potentiostat Tacussel (PGS201T) fonctionnant en mode galvanostatique. La différence de potentiel U a été mesurée entre les deux fils de platine à l'aide d'un voltmètre Hewlett Packard (34401A digital multimeter). Les mesures ont été effectuées entre 200 et 900 °C sous atmosphères contrôlées (air, argon, hydrogène humide à 3% H₂O) en faisant varier le courant imposé entre 100 μ A à 100 mA. Le tracé de l'évolution de U en fonction de I a permis de déduire la valeur de la résistance totale de l'échantillon et de calculer sa conductivité. Les mesures ont été entreprises au cours de différents cycles thermiques afin de vérifier la stabilité des réponses électriques obtenues. La validité des

mesures a pu être également vérifiée en comparant les résultats obtenus pour deux différents bancs de mesure et entre des échantillons d'un même composé.

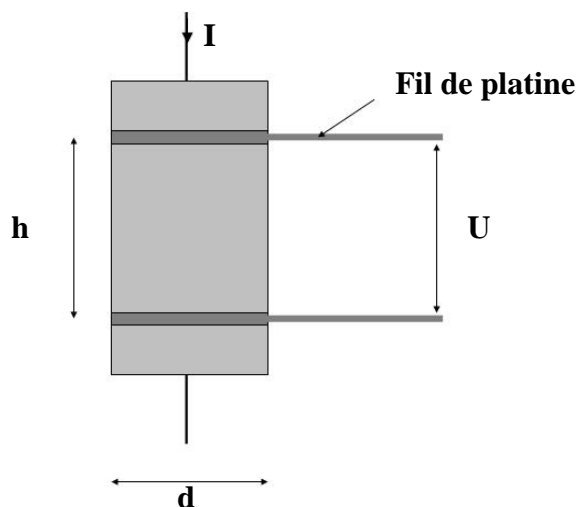


Figure II- 2 : schéma représentatif de l'échantillon destiné au montage à 4 électrodes. h est la longueur mesurée entre les deux fils de platine, d est le diamètre de la surface.

IV.2 Propriétés électrochimiques

Les comportements en régime stationnaire et en régime dynamique des matériaux étudiés ont été déterminés par voltampérométrie cyclique et par spectroscopie d'impédance complexe. La première méthode électroanalytique permet de déduire l'évolution de la densité de courant circulant dans le matériau d'électrode en fonction de sa surtension. Les caractéristiques anodiques stationnaires des solutions solides à base de LSCM ont été déterminées respectivement à 800, 850 et 900 °C sous hydrogène (éventuellement dilué par de l'argon) humidifié (entre 3 et 12 % de vapeur d'eau) pour des potentiels compris entre le potentiel d'équilibre thermodynamique et 0,85 V. L'influence de la vitesse de balayage en potentiel a été évaluée pour des valeurs comprises entre 1 et 100 mV.s^{-1} en utilisant un potentiostat Autolab (Eco Chemie). En un point de fonctionnement de la caractéristique stationnaire, l'inverse de la tangente en ce point est égale à la résistance totale (contributions de l'électrode et de l'électrolyte).

Les contributions résistives de la membrane d'électrolyte, du matériau d'électrode, de l'interface électrode/électrolyte et, éventuellement, de l'interface électrode/collecteur de courant ont été déterminées par spectroscopie d'impédance complexe à l'équilibre thermodynamique ($I = 0$) et sous polarisation anodique ($\eta > 0$). Avant toute mesure voltampérométrique sur les électrodes ponctuelles, différents cycles thermiques ont été

entrepris jusqu'à l'obtention d'un contact électrode/électrolyte stable. La vérification a été effectuée par spectroscopie d'impédance à l'équilibre thermodynamique. Les diagrammes d'impédance correspondants à l'interface électrode/électrolyte ont été enregistrés à l'aide d'un impédancemètre Hewlette Packard (4192A LF) entre 300 °C et 900 °C pour des fréquences comprises entre 5 et $1,3 \cdot 10^7$ Hz. L'amplitude du signal alternatif de mesure a été prise égale à 100 mV pour des températures inférieures à 400 °C et 50 mV pour des températures supérieures. Les caractéristiques d'électrode ont été enregistrées en fonction de la polarisation anodique en utilisant un analyseur de réponse en fréquence couplé à un potentiostat Autolab (Eco Chemie) dans les conditions utilisées pour les mesures en courant continu. Les mesures ont été réalisées entre 10^{-3} et 10^4 Hz avec un signal alternatif d'amplitude comprise entre 10 et 50 mV. La variation de cette amplitude a permis de vérifier la linéarité de la réponse obtenue. La stationnarité de la réponse a été également vérifiée.

Les diagrammes d'impédance expérimentaux ont été analysés à l'aide du logiciel commercial Zview[®] (Scribner Associates), à l'aide de circuits électriques parallèles connectés en série. Des éléments à angle de phase constant (CPE : Constant Phase Element) ont été utilisés à la place des capacitances afin de traduire l'hétérogénéité des propriétés décrites dans le plan de Nyquist des électrochimistes. L'impédance d'un CPE est donnée par la relation suivante :

$$Z(\omega) = \frac{1}{Q(i\omega)^n} \quad [\text{II-7}]$$

où Q et n ($-1 \leq n \leq 1$) sont les paramètres spécifiques d'un CPE et $i^2 = -1$.

La capacitance C associée s'exprime en fonction de ces deux paramètres et de la résistance R associée au demi-cercle considéré :

$$C = R \frac{1-n}{n} \frac{1}{Q^n} \quad [\text{II-8}]$$

La fréquence caractéristique f° du processus décrit, correspondant au minimum de la partie imaginaire de l'impédance mesurée, est définie par :

$$RC2\pi f^\circ = 1 \quad [\text{II-9}]$$

IV.3 Configurations de mesure

Deux morphologies d'électrode ont été caractérisées au cours de ce travail : des électrodes poreuses minces et des électrodes denses ponctuelles. Une configuration de cellule de mesure spécifique a été utilisée pour chaque morphologie. Quelle que soit la morphologie étudiée, les caractérisations électriques ont été entreprises sous une seule atmosphère.

IV.3.1 Electrodes poreuses de grande surface

Des cellules symétriques à électrolyte support (entre 100 et 150 μm d'épaisseur) ont été réalisées par sérigraphie automatisée. La formulation des encres était la suivante :

- le matériau actif sous forme de poudre,
- un liant soluble (polyvinyl butyral (PVB)) qui rend le matériau actif solidaire du substrat après séchage,
- un solvant organique (α -terpinéol) qui transporte les deux premiers constituants à travers les mailles de l'écran de sérigraphie.

Le taux de charge de l'encre, qui représente la fraction massique organique par rapport à la quantité de matériau actif a été choisi égal à 60 % en masse. Dans un premier temps, le liant a été dissous dans le solvant, puis le matériau a été ajouté sous forme de poudre. Cette préparation a été homogénéisée manuellement avant de passer dans un tri-cylindre qui, par effets de cisaillements répétés, confère aux encres leurs propriétés rhéologiques définitives (notamment sa viscosité). L'encre a été ensuite sérigraphiée par couches successives. Il s'agit d'un procédé d'impression à travers un écran. Le substrat (l'électrolyte) est placé sur un support et l'encre est déposée sur la toile de l'écran. Le substrat est situé à une certaine distance dite hors contact de l'écran. Une racle applique une contrainte sur la toile afin que cette dernière se déforme et vienne au contact du substrat, provoquant le passage de l'encre à travers les mailles de l'écran, et laissant un motif déposé sur le substrat. Les caractéristiques du dépôt (épaisseur, définition, reproductibilité) dépendent de nombreux paramètres d'impression comme la dureté, la vitesse et l'angle de contact de la racle, la distance hors contact, la charge appliquée, ainsi que les propriétés rhéologiques des encres utilisées. L'épaisseur des fils de maillage et la tension de l'écran ont également une influence.

Le séchage de l'encre sur le substrat commence dès la mise à l'air de la couche, mais à une vitesse très faible. Ce phénomène a été accéléré en plaçant les dépôts dans une étuve (température comprise entre 80 et 110 $^{\circ}\text{C}$) pendant quelques minutes. Cette étape permet d'éliminer une grande partie du solvant et la réalisation de dépôts multi-couches. Après séchage, les électrodes nécessitent une consolidation thermique afin de leur donner leurs caractéristiques finales. Le choix du traitement thermique est très délicat et dépend d'un grand nombre de critères tels que les constituants de l'encre et les caractéristiques des poudres utilisées (surface spécifique,...). En effet, l'objectif n'est pas de densifier les couches, mais seulement de souder les particules entre elles afin de conserver un réseau percolant accessible aux espèces gazeuses.

Les cellules symétriques ont été testées sur un banc M^2 avec un analyseur de réponse en fréquence Solartron (1260), piloté par le logiciel ZPlot® (Scribner Associates). Des grilles de platine (maillage de l'ordre de 100 mailles.cm²) ont été utilisées comme collecteurs de courant. La pression partielle d'oxygène a été contrôlée avec un analyseur d'oxygène Setnag. Ces cellules ont été testées dans une configuration à deux électrodes.

IV.3.2 Electrodes denses ponctuelles

L'étude de la cinétique réactionnelle d'une électrode dans un système mettant en jeu une membrane d'électrolyte conductrice anionique peut être perturbée par l'utilisation d'électrodes poreuses [34]. La comparaison des résultats expérimentaux s'avère difficile si la morphologie d'une électrode varie. La porosité d'une électrode ajoute des complications géométriques liées respectivement à l'extension de la zone réactionnelle sous courant et aux chemins de conduction. Selon la tortuosité de l'électrode, le transport de matière en phase gazeuse peut être également modifié. Un moyen de résoudre ces problèmes, ou tout au moins de minimiser leurs influences respectives, est d'utiliser des électrodes ponctuelles en forme de pointes comme le suggèrent Fabry et al. [35,36]. Ce type d'électrode a été utilisé pour caractériser les comportements anodique [37,38,39,40] et cathodique [41,42,43,44,45,46] de métaux et d'oxydes céramiques. Différentes tentatives ont été faites pour corrélérer l'amplitude de la résistance de polarisation d'une électrode avec l'aire de la zone de contact triple ou celle de la zone de contact électrode/électrolyte.

Le principal inconvénient de cette morphologie d'électrode est que les contributions résistives sont nettement plus importantes que celles obtenues pour des électrodes poreuses de grande surface, à cause d'une faible aire de contact électrode/électrolyte. De fortes résistances rendent les mesures électriques plus sensibles au bruit. La configuration de mesure adoptée est également sensible aux vibrations extérieures au dispositif. Le contrôle systématique par spectroscopie d'impédance complexe de la valeur de la résistance totale entre l'électrode de travail et la contre électrode a permis de tenir compte des éventuelles modifications de l'aire de la surface de contact électrode/électrolyte.

Compte tenu de la différence importante entre l'aire de contact d'une électrode ponctuelle et celle de la contre électrode de platine, cette dernière tenait lieu d'électrode de référence en potentiel. Trois échantillons ont pu être alors testés simultanément dans les mêmes conditions expérimentales.

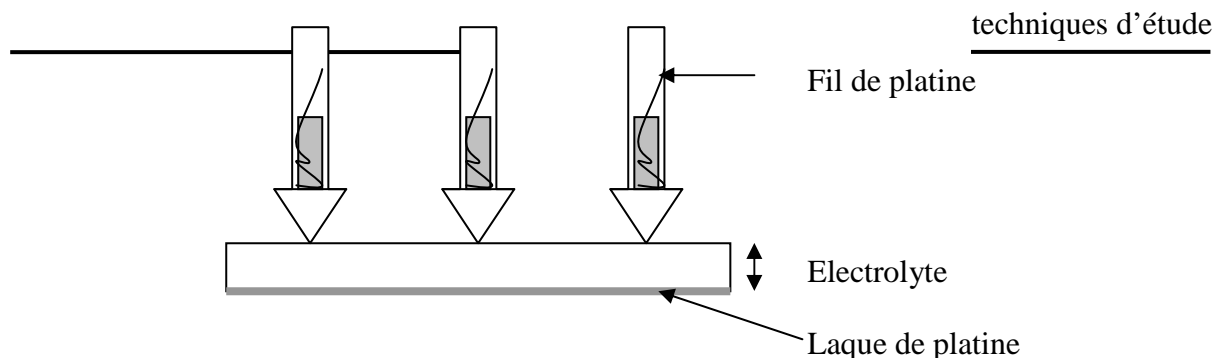


Figure II- 3 : schéma représentant les trois pointes posées sur l'électrolyte dans le montage.

La cellule de mesure était constituée d'une pastille dense de zircone yttrée d'épaisseur deux millimètres. La poudre utilisée est une poudre commerciale qui contient 8 % molaire de Y_2O_3 (Tosoh TZ8Y). La poudre a été pressée de façon isostatique (400 MPa) puis frittée à 1500 °C pendant deux heures sous air. Une de ses surfaces a été polie afin d'éviter l'influence de la rugosité de l'interface sur les mesures électriques. Une contre électrode a été réalisée sur toute la surface de la face opposée de la pastille d'électrolyte par dépôt de laque de platine (Metalor). La pastille d'électrolyte a été ensuite recuite à 800 °C pendant 20 min sous air avant le montage afin d'éliminer les composants organiques. Le contact entre les électrodes ponctuelles et l'électrolyte a été assuré par une pression exercée par une tige poussoir en alumine. Une grille de platine en contact avec la contre électrode a été utilisée pour le collectage de courant. Des fils de platine fixés sur la base des pointes par de la laque de platine (Métalor) ont été utilisés comme collecteurs de courant.

Les poudres de solutions solides à base de LSCM synthétisées par voie citrate nitrate ont été broyées puis compactées par pression uniaxiale (0,2 MPa), puis par pression isostatique (300 MPa). Les pastilles cylindriques obtenues (environ 10 mm d'épaisseur et 6 mm de diamètre) ont été frittées entre 1500 et 1550 °C pendant 10 à 15 heures sous argon. Les échantillons obtenus étaient tous monophasés et denses (figure II-4). Les cylindres ont été usinés sous forme de pointe avec des outils diamantés, et leurs dimensions étaient environ 0,4 cm de hauteur et 0,4 cm de diamètre au niveau de la base plate (figure II-5).

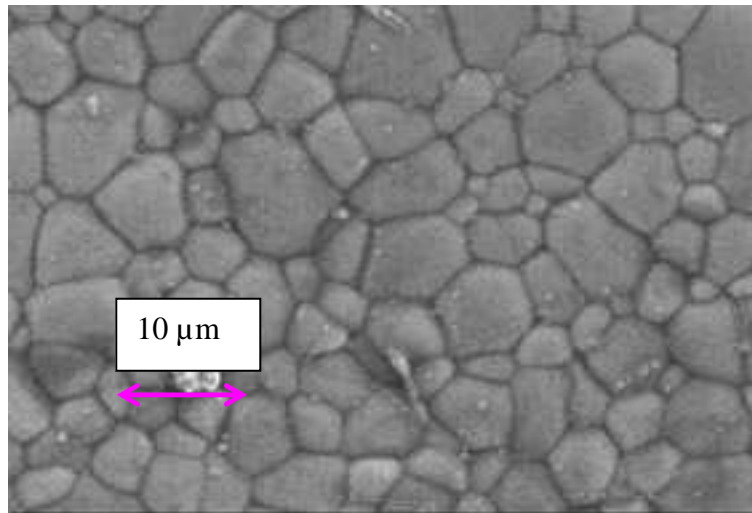


Figure II- 4 : microstructure de la surface d'une pointe de CeSCM 50 (MEB LEO S440, grossissement x200000).

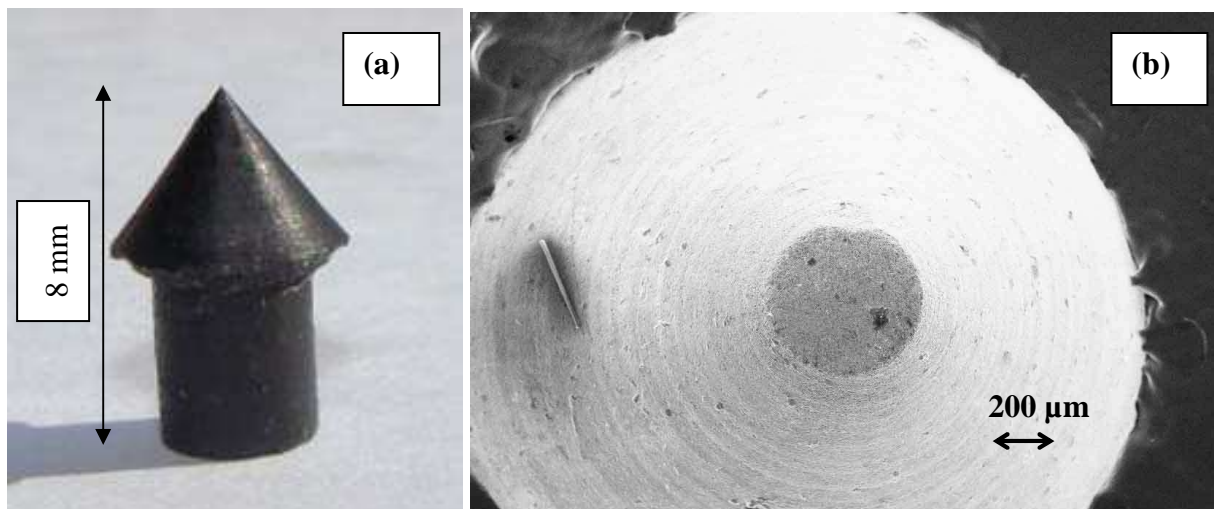


Figure II- 5 : (a) géométrie d'une pointe de LSCM et (b) micrographie (MEB LEO S440) d'une pointe de CeLSCM 10 (grossissement x 50).

Références

- [1] S. P. Jiang Journal of Power Sources, 124 (2003) 390-402.
- [2] X.J. Chen, S.H. Chan, K.A. Khor, Electrochimica Acta, 49 (2004) 1851-1861.
- [3] J.H. Choi, J.H. Jang, J.H. Ryu, S.M. Oh, Journal of Power Sources, 87 (2000) 92-100.
- [4] S. Tao, J.T.S. Irvine, Journal of the Electrochemical Society, 151 (2004) A252-A259.
- [5] A. Ambrosini, T. Garino, T.M. Nenoff, Solid State Ionics, 177 (2006) 2275-2279.
- [6] J. Pena-Martinez, D. Marrero-Lopez, J.C. Ruiz-Morales, B.E. Buegler, P. Nunez, L.J. Gauckler, Journal of Power Sources, 159 (2006) 914-921.
- [7] J.C. Ruiz-Morales, J. Canales-Vazquez, J. Pena-Martinez, D. Marrero-Lopez, P. Nunez, Electrochimica Acta, 52 (2006) 278-284.
- [8] S.P. Jiang, X.J. Chen, S.H. Chan, J.T. Kwok, K.A. Khor, Solid State Ionics, 177 (2006) 149-157.
- [9] E.S. Raj, J.A. Kilner, J.T.S. Irvine, Solid State Ionics, 177 (2006) 1747-1752.
- [10] S.P. Jiang, X.J. Chen, S.H. Chan, J.T. Kwok, Journal of the Electrochemical Society, 153 (2006) A850-A856.
- [11] S.P. Jiang, Y. Ye, T. He, S.B. Ho, Journal of Power Sources, 185 (2008) 179-182.
- [12] X.-F. Ye, S.R. Wang, Z.R. Wang, Q. Hu, X.F. Sun, T.L. Wen, Z.Y. Wen, Journal of Power Sources, 183 (2008) 512-517.
- [13] L. Zhang, X. Chen, S.P. Jiang, H.Q. He, Y. Xiang, Solid State Ionics, 180 (2009) 1076-1082.
- [14] S.P. Jiang, L. Zhang, Y. Zhang, Journal of Materials Chemistry, 17 (2007) 2627-2635.
- [15] D. Michel, F. Faudot, E. Gaffet, L. Mazerolles, Journal of the American Society, 76 (1993) 2884-2888.
- [16] M. Mori, N.M. Sammes, G.A. Tompsett, Journal of Power Sources, 86 (2000) 395-400.
- [17] Z. Junwu, S. Xiaojie, W. Yanping, W. Xin, Y. Xujie, L. Lude, Journal of Rare-Earths, 25 (2007) 601-604.
- [18] S. Nakayama, Journal of Materials Science, 36 (2001) 5643-5648.
- [19] L.V. Maknach, S.P. Tolochko, V.V. Vashuk, O.V. Strukova, O.P. Ol'sheskaya, Y.G. Zonov, Inorganic Materials, 38 (2002) 1258-1263.
- [20] S.B. Ha, P.-S. Cho, Y.H. Cho, D. Lee, J.-H. Lee, Journal of Power Sources, 195 (2010) 124-129.
- [21] O. Xu, D.-P. Huang, W. Chen, J.-H. Lee, H. Wang, R.-Z. Yuan, Scripta Materialia, 50 (2004) 165-170.
- [22] J. Wan, J.H. Zhu, J.B. Goodenough, Solid State Ionics, 177 (2006) 1211-1217.
- [23] X.C. Lu, J.H. Zhu, Solid State Ionics, 178 (2007) 1467-1475.
- [24] V.V. Kharton, E.V. Tsipis, I.P. Marozau, A.P. Viskup, J.R. Frade, J.T.S. Irvine, Solid State Ionics, 178 (2007) 101-113.
- [25] M. Van den Bossche, S. Mc Intosh, Journal of Catalysis, 255 (2008) 313-323.

- [26] S. Zha, T. Philip, Z. Cheng, M. Liu, *Journal of Solid State Chemistry*, 178 (2005) 1844-1850.
- [27] X.J. Chen, Q.L. Liu, S.H. Chan, N.P. Brandon, K.A. Khor, *Electrochemistry Communications*, 9 (2007) 767-772.
- [28] B. Huang, S.R. Wang, R.Z. Liu, X.F. Ye, H.W. Nie, X.F. Sun, T.L. Wen, *Journal of Power Sources*, 167 (2007) 39-46.
- [29] G. Kim, G. Corre, J.T.S. Irvine, J.M. Vohs, R.J. Gorte, *Electrochemical and Solid State Letters*, 11 (2008) B16-B19.
- [30] Y. Zheng, C. Zhang, R. Ran, R. Cai, Z. Shao, D. Farrusseng, *Acta Materiala*, 57 (2009) 1165-1175.
- [31] J. Rodriguez-Carvajal, *Physica B*, 192 (1993) 55-69.
- [32] J.F. Bézar, P. Lelann, *Journal of Applied Cristallography*, 24 (1991) 1-5.
- [33] S.P. Jiang, P.J. Callus, S.P.S. Badwal, *Solid State Ionics*, 132 (2000) 1-14.
- [34] M. Mogensen, S. Skaarup, *Solid State Ionics*, 86-88 (1996) 1151-1160.
- [35] P. Fabry, M. Kleitz, C. Déportes, *Journal of Solid State Chemistry*, 6 (1973) 230-239.
- [36] P. Fabry, M. Kleitz, C. Déportes, *Journal of Solid State Chemistry*, 5 (1972) 1-10.
- [37] R. Baker, J. Guindet, M. Kleitz, *Journal of the Electrochemical Society*, 144 (1997) 2427-2432.
- [38] D. Kek, M. Mogensen, S. Pejovnik, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 8 (2005) A108-A109.
- [39] K. Kammer, M. Mogensen, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 8 (2005) A108-A109.
- [40] P. Blennow, K.K. Hansen, L.R. Wallenberg, M. Mogensen, *Electrochimica Acta*, 52 (2006) 1651-1661.
- [41] E. Siebert, A. Hammouche, M. Kleitz, *Electrochimica Acta*, 40 (1995) 1741-1753.
- [42] H. Lauret, A. Hammou, *Journal of the European Ceramic Society*, 16 (1996) 447-451.
- [43] M.C. Brant, L. Dessemond, *Solid State Ionics*, 138 (2000) 1-17.
- [44] K.K. Hansen, E.M. Skou, H. Christensen, *Journal of the Electrochemical Society*, 147 (2000) 2007-2012.
- [45] F. Mauvy, C. Lalanne, S. Fourcade, J.M. Bassat, J.C. Grenier, *Journal of the European Ceramic Society*, 27 (2007) 3731-3734.
- [46] M. Odgaard, E. Skou, *Solid State Ionics*, 86-88 (1996) 1217-1222.

Chapitre III :
Effet du cérium sur les caractéristiques du matériau
d'électrode $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$ (LSCM)

I Introduction

Les matériaux considérés dans ce chapitre sont basés sur le composé $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCM) et sont de formule générale $\text{Ce}_x\text{La}_{0,75-x}\text{Sr}_{0,25}\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$ pour des valeurs de x respectivement égales à 0, 0,10, 0,25 et 0,375. Une substitution sur le site A de la structure pérovskite par du cérium a été envisagée afin d'essayer de tirer profit des propriétés électrocatalytiques associées à la valence mixte des cations cérium (+III/+IV). Cette caractéristique a déjà été exploitée à travers l'utilisation de la cérine pour l'oxydation de combustibles [1,2,3,4,5,6]. En effet, comme nous l'avons vu au chapitre I, diverses méthodes sont employées pour améliorer les performances de matériaux d'électrode en exploitant les propriétés de la cérine substituée ou non, seule ou en composite. L'incorporation de cérine dans des cermets [1,7,8,9,10,11,12,13,14,] ou l'ajout comme couche interfaciale entre le matériau d'anode et l'électrolyte [15,16,17,18,19] améliorent les performances du matériau de base. Les performances de LSCM sont ainsi améliorées par l'ajout d'une fine couche de $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ (CGO) entre l'électrolyte YSZ et LSCM : Tao et al. [20] ont diminué la résistance de polarisation de $0,47 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$ à $0,25 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$ sous H_2 - 3% H_2O à $925 \text{ } ^\circ\text{C}$. Une troisième utilisation de la cérine est l'imprégnation de la couche d'anode par des particules de cérine dopée. Par exemple, l'imprégnation par GDC ($(\text{Ce,Gd})\text{O}_2$) améliore énormément l'activité électrocatalytique des électrodes LSCM pour la réaction d'oxydation de l'hydrogène et du méthane. La résistance de polarisation à $800 \text{ } ^\circ\text{C}$ sous H_2 - 3% H_2O d'un composite LSCM/YSZ (50/ 50 % en masse) est d'environ $3,5 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$, et elle est réduite à 0,12 et $0,19 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$ suite respectivement à une imprégnation de $2,8 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ et de $4 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ de cérine [21].

L'influence de la substitution d'un cation d'un oxyde de structure pérovskite par le cérium a déjà été étudiée [22]. A $850 \text{ } ^\circ\text{C}$, sous hydrogène humidifié, la résistance de polarisation pour $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ et $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_{1-y}\text{Ce}_y\text{O}_3$ (avec $x = 0,35$ et $y = 0,2$) est respectivement égale à 52 et $0,2 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$. Cependant, la formation de cérine a été observée dans ces composés. Dans le cas de LSCM, une étude préliminaire sur les composés considérés (dont les résultats ne sont pas présentés ici) a été entreprise pour des taux de substitution en cérium compris entre 0 et 100 %. Les résultats obtenus indiquent que la limite de solubilité d'oxydes intermédiaires est inférieure à 50 %. Pour des valeurs supérieures, la formation d'oxyde de cérium et d'oxyde de manganèse a été observée. Cette limite de solubilité est liée à la nécessité d'utiliser une atmosphère suffisamment réductrice qui permette de stabiliser le degré d'oxydation (+III) des cations cérium. Mais l'utilisation d'une atmosphère trop

réductrice (2 % H₂- 98 % Ar, par exemple) conduit à la décomposition de la structure cristalline et à la formation de MnO. Les compositions des matériaux étudiés sont présentés dans le Tableau III-1.

Tableau III- 1 : composés de type Ce_xLa_{0,75-x}Sr_{0,25}Cr_{0,5}Mn_{0,5}O₃.

Taux de substitution	Formule	Dénomination
0	La _{0,75} Sr _{0,25} Cr _{0,5} Mn _{0,5} O ₃	LSCM
10	Ce _{0,10} La _{0,65} Sr _{0,25} Cr _{0,5} Mn _{0,5} O ₃	CeLSCM 10
25	Ce _{0,25} La _{0,5} Sr _{0,25} Cr _{0,5} Mn _{0,5} O ₃	CeLSCM 25
37,5	Ce _{0,375} La _{0,375} Sr _{0,25} Cr _{0,5} Mn _{0,5} O ₃	CeLSCM 37,5

II Caractérisation structurale

Les composés de formule générale Ce_xLa_{0,75-x}Sr_{0,25}Cr_{0,5}Mn_{0,5}O₃ ont été synthétisés par voie citrate nitrates. La phase pure LSCM a été obtenue après élaboration sous air et sous argon alors que les composés contenant du cérium ont dû être calcinés sous argon. Cette atmosphère est nécessaire pour éviter la formation d'oxyde de cérium, qui devient difficilement soluble dans la structure ensuite, et ce même à très haute température. La température minimale d'obtention de la phase pure augmente avec la quantité de cérium substitué sur le site A. Cette température est respectivement égale à 1100 °C pour LSCM, 1200 °C pour CeLSCM 10 et 1300 °C pour CeLSCM 25 et CeLSCM 37,5. En réalité, les poudres ont été calcinées à très haute température (entre 1500 et 1550 °C) afin d'atteindre la cristallinité suffisante à une détermination structurale précise. Des essais d'affinement du taux d'occupation du site oxygène et des B_{iso} ont été réalisés. Mais les taux d'occupation des différents sites étaient supérieurs à la valeur théorique et les valeurs des B_{iso} étaient très faibles pour les cations et au-dessus de 2 pour l'oxygène. Ces paramètres ont donc été fixés (chapitre II) pour éviter d'obtenir un modèle sans réalité physique.

La structure cristallographique de LSCM a été décrite par Tao et al. [20,23]. La structure du composé stoechiométrique obtenu après calcination à 1400 °C sous air est rhomboédrique, de groupe d'espace $R\bar{3}c(167)$ [20]. Dans le cadre d'un affinement réalisé à partir des mesures de diffraction des neutrons [23], une phase additionnelle en faible quantité

a été détectée. Le composé ciblé doit correspondre à une sous-stoechiométrie sur le site A selon la formule générale $(La_{0,75}Sr_{0,25})_{0,95}Cr_{0,5}Mn_{0,5}O_3$. La phase additionnelle a été identifiée comme étant une phase cubique de structure spinelle Mn-Cr-O, telle que $MnCr_2O_4$ ou $Mn_{1,5}Cr_{1,5}O_4$. D'après les auteurs, la formation de la phase secondaire compense la sous-stoechiométrie du site A de la phase LSCM synthétisée. La composition de la phase pérovskite est donc stoechiométrique mais semble différer légèrement de celle de la phase LSCM nominale. Les paramètres de maille des deux composés (stoechiométrique et sous-stoechiométrique), obtenus par diffraction des rayons X et des neutrons sur poudre, sont décrits dans la maille triple hexagonale (tableau III-2). Dans le cas du composé sous-stoechiométrique, les affinements prenaient en compte la phase secondaire (de groupe d'espace $Fd\bar{3}m(227)$ et de paramètre de maille $a = 8,453 \text{ \AA}$).

Tableau III- 2 : paramètres de maille pour LSCM, décrits dans la maille triple hexagonale, calciné à 1400 °C sous air.

Phase	Stoechiométrique [20]	"sous-stoechiométrique" [23]	"sous-stoechiométrique" [23]
Diffraction	rayons X	rayons X	neutrons
$a / \text{\AA}$	5,4937(7)	5,4972(1)	5,4871(1)
$c / \text{\AA}$	13,3142(9)	13,3172(2)	13,2962(2)
$V_h / \text{\AA}^3$	347,99(7)	348,528(3)	346,697(3)
R_{wp}	/	4,53%	3,15%
R_p	/	3,55%	4,12%
χ^2	/	1,097	4,86

Il est peu probable que les arrangements du manganèse et du chrome soient discernables par diffraction des rayons X (DRX) puisque ces cations possèdent un nombre identique d'électrons aux degrés d'oxydation (+IV) et (+III), respectivement. Cela est également vrai si le manganèse est sous la forme d'un mélange (+III/+IV), voire sous la forme (+II) en faible quantité [24]. La diffraction des neutrons pourrait permettre de mettre en évidence un arrangement éventuel des cations. Ce type d'étude sort du cadre de ce travail et nous considérons ici qu'il n'y a pas d'ordre sur le site B. Pour le même groupe d'espace, les paramètres de maille de LSCM ont également été déterminés par la même équipe du Pr. Irvine par diffraction des neutrons et DRX (tableau III-2).

Dans le cas de LSCM, composé de référence de cette étude, nous avons pu tout d'abord vérifier dans notre cas l'absence d'impureté cristalline (à la précision de la DRX sur poudre, soit, ce qui est généralement admis, de l'ordre du % en poids, même si la limite de détection des appareillages actuels permet d'espérer dans certains cas une limite nettement plus basse). Nous avons alors effectué un affinement de la structure par la méthode de Rietveld (chapitre II). Nous nous sommes ensuite basés sur cette structure et ces paramètres pour affiner les structures des composés contenant du cérium.

II.1 LSCM

Les valeurs des paramètres de maille de LSCM synthétisés sous air et sous argon ont été comparées. Les deux phases correspondent à la structure de type rhomboédrique, comme le montre l'analyse Rietveld effectuée sur les échantillons dans le groupe d'espace $R\bar{3}c$ (Figure III- 1 et Figure III- 2). Les données issues de cet affinement sont présentées dans les tableaux III-3 et III-4. La liste des distances interréticulaires d_{hkl} et leurs intensités sont précisées en Annexe 3. Les taux d'occupation ont été fixés à 1. Les paramètres de déplacement atomique isotrope (B_{iso}) ont été fixés aux valeurs données dans le chapitre II.

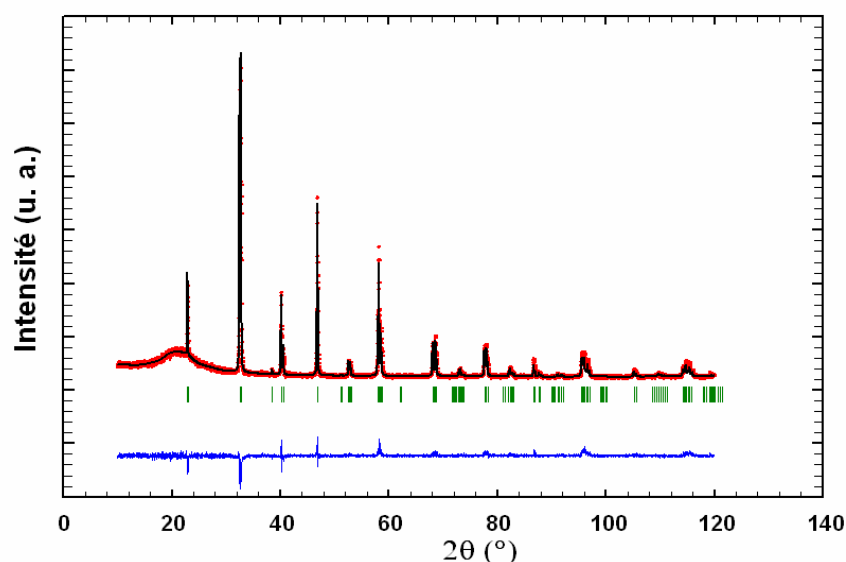


Figure III- 1 : affinement des paramètres de maille pour LSCM calciné sous argon (1500 °C pendant 10 h). Les diffractogrammes observé et calculé sont respectivement représentés par les points (.) et la ligne continue (—). La ligne continue du bas représente la différence entre ces deux diffractogrammes, et les traits verticaux (l) indiquent les positions des réflexions de Bragg.

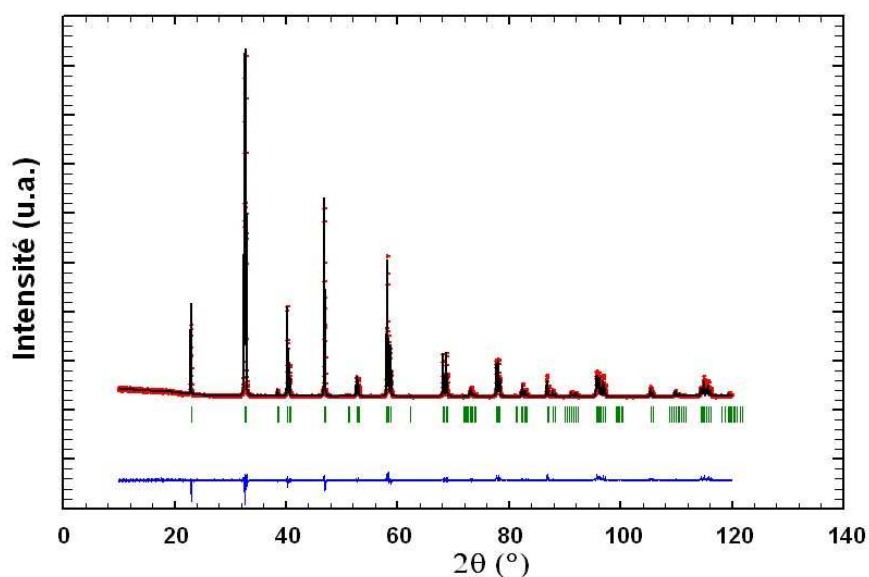


Figure III- 2 : affinement des paramètres de maille de LSCM calciné sous air (1400 °C pendant 38 h). Les diffractogrammes observé et calculé sont respectivement représentés par les points (.) et la ligne continue (—). La ligne continue du bas représente la différence entre ces deux diffractogrammes, et les traits verticaux (|) indiquent les positions des réflexions de Bragg.

Tableau III- 3 : données cristallographiques pour LSCM calciné sous air à 1400 °C pendant 38 h.

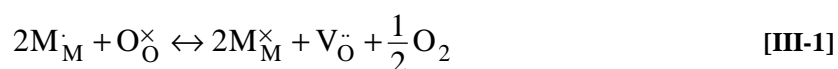
Symétrie cristalline : Rhomboédrique			Groupe d'espace : $R\bar{3}c(167)$	
$a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$				
Multiplicité générale : 36			Z = 6	
Atome	x	y	z	multiplicité
La	0	0	0,25	6
Sr	0	0	0,25	6
Cr	0	0	0	6
Mn	0	0	0	6
O	affiné	0	0,25	18

Tableau III- 4 : paramètres de maille et facteurs de confiance de l'affinement en fonction de l'atmosphère de calcination décrits dans la maille triple hexagonale.

	LSCM obtenu sous argon 1500°C, 10 h	LSCM obtenu sous air 1400°C, 38 h
a / Å	5,5031(1)	5,49867(5)
c / Å	13,3448(4)	13,3184(2)
V / Å ³	349,99(2)	348,737(7)
Position x de O	0,453(4)	0,453(2)
Densité théorique / g.cm ⁻³	6,49	6,51
σ _{cor}	3,0	2,4
χ ²	1,55	1,43
R _p /%	10,4	10,1
R _{wp} /%	13,6	14,0
R _{exp} /%	10,90	11,68
R _{Bragg}	13,9	7,02

Les valeurs des paramètres de maille de LSCM synthétisé sous air (tableau III-4) sont plus élevées que celles issues de la littérature [20,23]. Cette différence est peut-être liée aux voies de synthèse choisies : les composés de la littérature ont été synthétisés par voie solide, alors que les composés présentés dans ce travail ont été synthétisés par voie chimique ; cette méthode conduit généralement à l'obtention de phases contenant moins d'impuretés.

Dans le cas d'une synthèse réalisée sous argon, les paramètres de maille sont plus élevés (tableau III-4). Des mesures par spectroscopie de structure près du front d'absorption de rayons X (XANES) ont montré que le degré d'oxydation du chrome est égal à (+III), quelle que soit l'atmosphère [24]. Par contre, le degré d'oxydation du manganèse peut varier selon la réaction suivante en fonction de l'atmosphère gazeuse :



Le rayon ionique du cation manganèse étant une fonction décroissante de son degré d'oxydation (Annexe 1), la diminution de la quantité de cations Mn⁴⁺ doit s'accompagner d'une augmentation du volume de la maille cristalline. De plus, la création de lacunes d'oxygène conduit à une dilatation de la maille cristalline [25]. L'évolution observée peut donc être reliée à une diminution du degré moyen d'oxydation du manganèse au cours d'une synthèse sous atmosphère neutre pour laquelle la pO₂ est plus faible que pour l'air.

II.2 Composés CeLSCM

En considérant LSCM comme composé de référence de cette étude, les paramètres structuraux à partir des données de diffraction des composés CeLSCM 10, CeLSCM 25 et CeLSCM 37,5 ont été affinés par la méthode de Rietveld dans le groupe d'espace $R\bar{3}c(167)$. Les affinements sont présentés sur les Figure III- 3 à Figure III- 5 et les données cristallographiques correspondantes sont présentées dans les Tableaux III-5 à III-7. Les valeurs des distances interréticulaires d_{hkl} ainsi que leurs intensités sont résumées en Annexe 3. Dans les cas de CeLSCM 25 et de CeLSCM 37,5, les diffractogrammes ont été enregistrés à une vitesse plus lente (8 secondes par pas), ce qui induit l'apparition des raies K_β du cuivre et l'augmentation des intensités mesurées. Dans ces conditions, la valeur du χ^2 , qui est égale au rapport $\frac{R_{wp}}{R_{exp}}$, augmente (tableau III-6) [26]. En effet, la valeur de R_{exp} est alors artificiellement faible car les erreurs expérimentales ne sont plus dominées par la statistique des coups.

Afin de pouvoir comparer les structures cristallines des différents composés, un paramètre équivalent a_p a été calculé. Il s'agit du paramètre d'une maille unitaire cubique, tel que $a_p = \sqrt[3]{V_{cubique}} = \sqrt[3]{\frac{V_{rhombo}}{6}}$. Le volume rhomboédrique est divisé par le nombre de motifs par maille ($Z = 6$) pour obtenir le volume de maille équivalent cubique.

Pour $x = 0,10$ et $0,25$, la substitution du lanthane par le cérium s'accompagne d'une diminution des valeurs des paramètres de maille, et donc du volume de la maille cristalline (Figure III- 6), mais sans modification de la structure cristalline. La densité théorique de la solution solide $Ce_xLa_{0,75-x}Sr_{0,25}Cr_{0,5}Mn_{0,5}O_3$ est une fonction croissante de la teneur en cérium. Dans le cas du composé $Ce_{0,1}La_{0,65}Sr_{0,25}Cr_{0,5}Mn_{0,5}O_3$, la spectroscopie de photoélectrons (Xray Photoelectron Spectroscopy) a été utilisée pour préciser le degré d'oxydation des cations cérium. Cette analyse a été conduite sur des échantillons synthétisés sous argon (atmosphère de référence) et sous air. Quelle que soit l'atmosphère de frittage, les pics caractéristiques des cations Ce^{3+} ont été mis en évidence. La présence de cations Ce^{4+} a également été détectée. La teneur correspondante est de l'ordre de 7 % de la quantité totale de cérium après élaboration sous atmosphère neutre.

Le volume de la maille cristallographique est dépendant de la quantité de cérium, ce qui est tout à fait logique puisque les rayons ioniques de Ce^{3+} et surtout de Ce^{4+} sont plus petits que celui de La^{3+} (Annexe 1). La diminution du volume de la maille cristalline n'est pas proportionnelle à la teneur en cérium, ce qui peut être relié à une augmentation de la teneur en cations Ce^{4+} (de rayon ionique plus faible que Ce^{3+}) lorsque la valeur de x augmente.

Une faible quantité d'oxyde de manganèse de formule Mn_3O_4 et de structure spinelle a été mise en évidence pour CeLSCM 37,5. La perte au feu après synthèse du précurseur utilisé a montré que la quantité de manganèse introduite était en excès. L'affinement des paramètres de maille a porté à la fois sur les paramètres de la structure CeLSCM 37,5 (en mode Rietveld) et sur ceux de la structure spinelle Mn_3O_4 (en mode Full pattern Matching). La décroissance du volume de la maille dans ces conditions est en accord avec celle observée pour des teneurs inférieures en cérium. Cependant, la variation est plus forte, ce qui suggère une quantité plus importante de cations Ce^{4+} . La substitution de 50 % du lanthane par du cérium dans LSCM s'accompagne également d'une transition de phase rhomboédrique-cubique (tableau III-7).

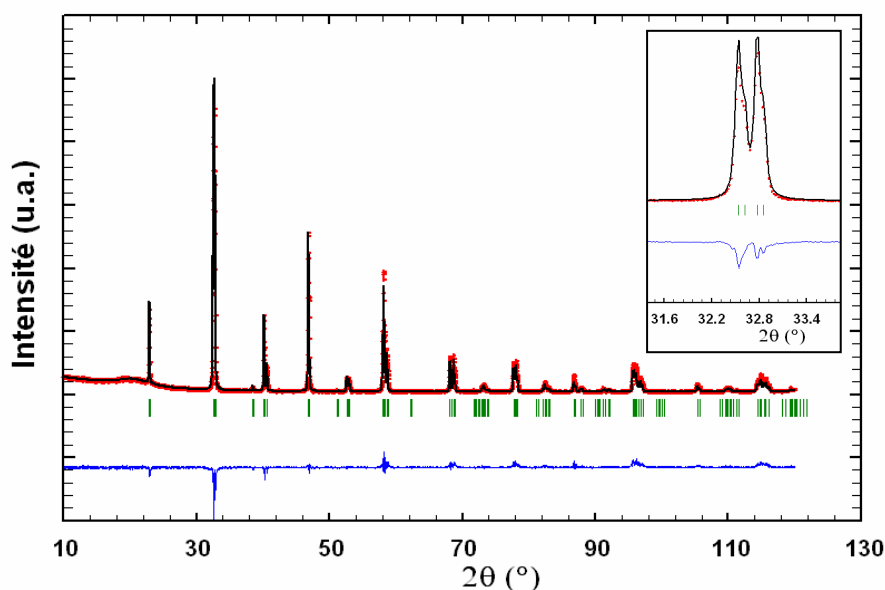


Figure III- 3 : affinement structural pour CeLSCM 10 calciné sous argon (1550 °C pendant 15 h). Les diffractogrammes observé et calculé sont respectivement représentés par les points (.) et la ligne continue (—). La ligne continue du bas représente la différence entre ces deux diffractogrammes, et les traits verticaux (|) indiquent les positions des réflexions de Bragg.

Tableau III- 5 : données cristallographiques et facteurs de confiance de l'affinement pour CeLSCM 10 calciné sous argon (1550 °C pendant 15 h).

Symétrie cristalline : Rhomboédrique			Groupe d'espace : $R\bar{3}c(167)$		
$a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$					
Multiplicité générale : 36			$Z = 6$		
$a = 5,4994(6) \text{ \AA}$		$c = 13,328(2) \text{ \AA}$			
$V = 349,11(1) \text{ \AA}^3$		Densité théorique = $6,51 \text{ g.cm}^{-3}$			
$\sigma_{\text{cor}} = 6,7$	$\chi^2 = 3,62$	$R_{\text{Bragg}} = 14,7\%$	$R_p : 9,35\%$	$R_{\text{wp}} : 12,3\%$	$R_{\text{exp}} : 6,48\%$
Atome	x	Y	z	multiplicité	
La	0	0	0,25	6	
Ce	0	0	0,25	6	
Sr	0	0	0,25	6	
Cr	0	0	0	6	
Mn	0	0	0	6	
O	0,448(7)	0	0,25	18	

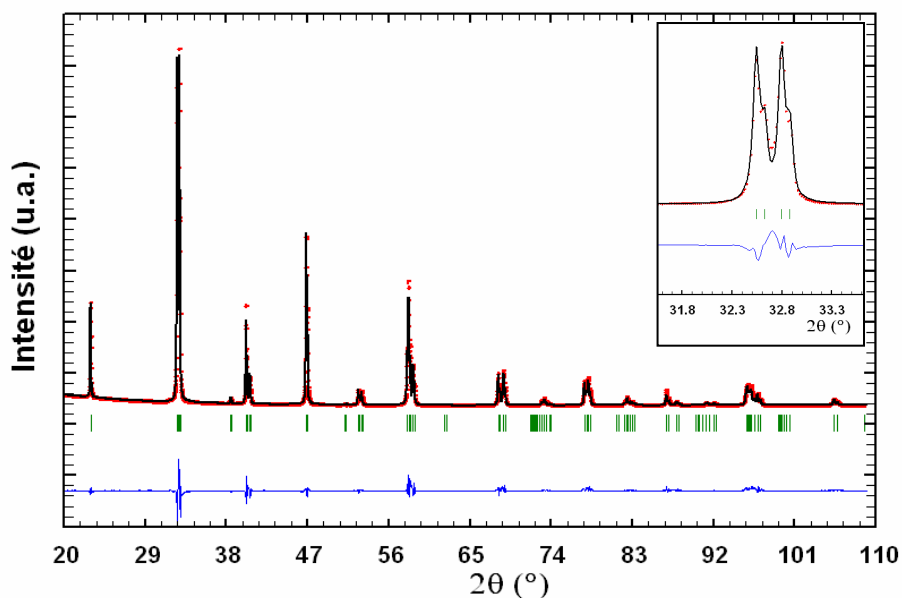


Figure III- 4 : affinement structural de CeLSCM 25 calciné sous argon (à 1550 °C pendant 15 h). Les diffractogrammes observé et calculé sont respectivement représentés par les points (.) et la ligne continue (—). La ligne continue du bas représente la différence entre ces deux diffractogrammes, et les traits verticaux (|) indiquent les positions des réflexions de Bragg.

Tableau III- 6 : données cristallographiques et facteurs de confiance de l'affinement pour CeLSCM 25 calciné sous argon (à 1550 °C pendant 15 h).

Symétrie cristalline : Rhomboédrique			Groupe d'espace : $R\bar{3}c(167)$	
$a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$				
Multiplicité générale : 36			$Z = 6$	
$a = 5,4982(3) \text{ \AA}$		$c = 13,3182(9) \text{ \AA}$		
$V = 348,68(3) \text{ \AA}^3$		Densité théorique = $6,52 \text{ g.cm}^{-3}$		
$\sigma_{\text{cor}} = 5,1$	$\chi^2 = 41,5$	$R_{\text{Bragg}} = 6,22\%$	$R_p : 3,86\% \text{ } R_{\text{wp}} : 5,69\% \text{ } R_{\text{exp}} : 0,88\%$	
Atome	x	Y	z	multiplicité
La	0	0	0,25	6
Ce	0	0	0,25	6
Sr	0	0	0,25	6
Cr	0	0	0	6
Mn	0	0	0	6
O	0,450(4)	0	0,25	18

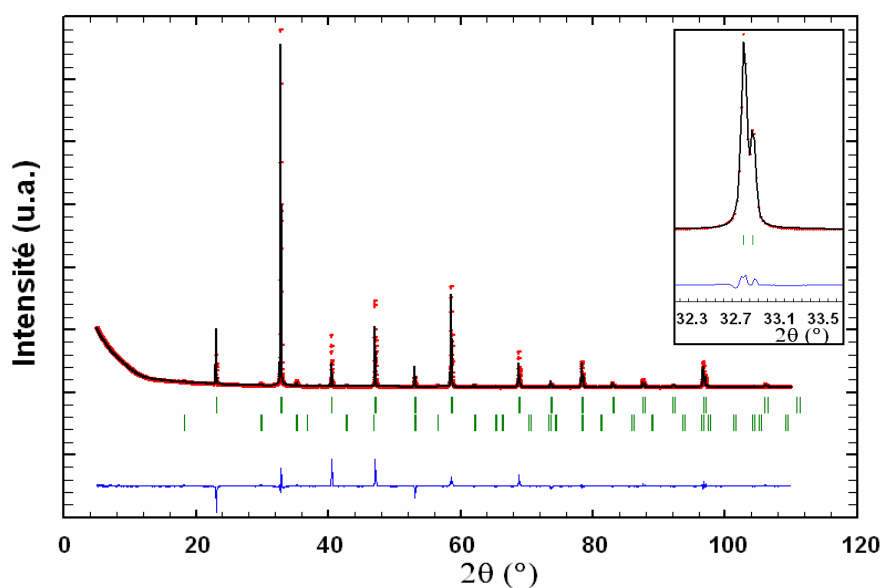


Figure III- 5 : affinement structural pour CeLSCM 37,5 calciné sous argon (1550 °C pendant 15 h) et d'une impureté de structure spinelle. Les diffractogrammes observé et calculé sont respectivement représentés par les points (.) et la ligne continue (—). La ligne continue du bas représente la différence entre ces deux diffractogrammes, et les traits verticaux (|) indiquent les positions des réflexions de Bragg.

Tableau III- 7 : données cristallographiques et facteurs de confiance de l'affinement pour CeLSCM 37,5 (calciné sous argon à 1550 °C pendant 15 h). Les paramètres de maille de la structure spinelle ont été simultanément affinés dans le groupe d'espace cubique $Fd\bar{3}m$, et le paramètre de maille obtenu est de 8,456(5) Å soit un volume $V = 604,7(6)$.

Symétrie cristalline : Cubique			Groupe d'espace : Pm $\bar{3}$ m		
a = b = c, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$					
Multiplicité générale : 48			Z = 1		
a = 3,8575(2) Å					
V = 57,402(4) Å ³		Densité théorique = 6,60 g.cm ⁻³			
σ_{cor} = 4,1	χ^2 = 23,3	R _{Bragg} = 21,1%	R _p : 4,14%	R _{wp} : 8,93%	R _{exp} : 1,85%
Atome	x	Y	z	multiplicité	
La	0,5	0,5	0,5	1	
Ce	0,5	0,5	0,5	1	
Sr	0,5	0,5	0,5	1	
Cr	0	0	0	1	
Mn	0	0	0	1	
O	0,5	0	0	3	

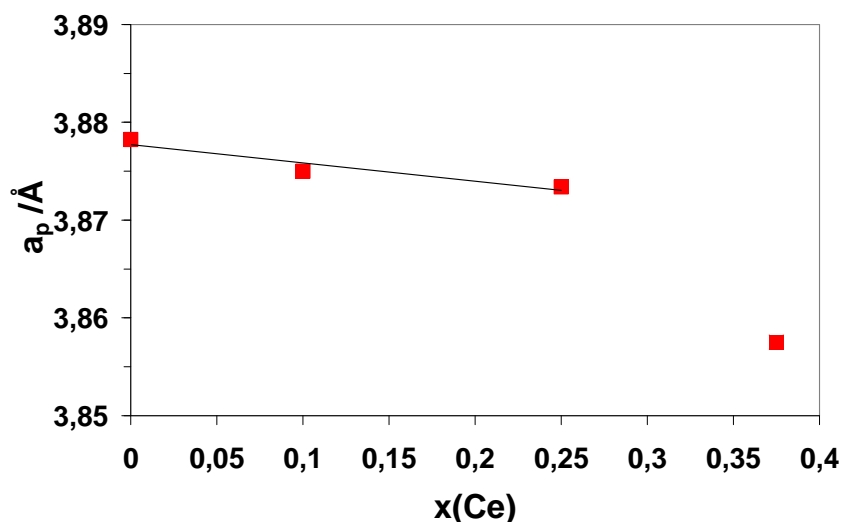


Figure III- 6 : paramètre de la maille pérovskite pseudo-cubique équivalente ($a_p = \sqrt[3]{V_{\text{cubique}}}$) des différentes structures de LSCM et de CeLSCM en fonction de la quantité de cérium insérée dans le site A de la structure pérovskite.

Ces résultats montrent qu'il est possible que le cérium change nettement de degré d'oxydation pour les fortes concentrations. Des analyses XPS ou XANES sur les composés CeLSCM 25 et CeLSCM 37,5 seraient nécessaires pour confirmer cette hypothèse. En tout cas, la nette diminution du volume de la maille pérovskite cubique équivalente semble révéler un fait qui sera confirmé plus loin, à savoir qu'il est hautement probable que le cérium présente un degré d'oxydation +IV en quantité non négligeable.

III Comportement du matériau vis-à-vis des conditions d'élaboration

III.1 Détermination des conditions d'élaboration

Une fois que le matériau a été synthétisé sans impureté, l'étape suivante consiste à déterminer les conditions optimales d'élaboration d'électrode. Les paramètres importants sont le cycle thermique d'accrochage (que nous dénommons "pseudo-frittage"), et notamment la température et la durée du palier isotherme, ainsi que l'atmosphère. Cette étude a été réalisée sur les composés LSCM et CeLSCM 10. Pour étudier l'effet du cérium sur les conditions d'élaboration, ces deux composés ont été synthétisés dans les mêmes conditions (calcination à 1200 °C pendant 2 heures sous argon).

III.1.1 Température

La surface spécifique d'une poudre calcinée sous argon à 1200 °C a été déterminée par la méthode Brunauer, Emmett et Teller (BET) [27]. Elle est respectivement égale à 1,9 m².g⁻¹ pour CeLSCM 10 et 2,3 m².g⁻¹ pour LSCM. CeLSCM 10 a été observé au microscope électronique à balayage après calcination (Figure III- 7). La composition est chimiquement homogène. Les particules sphériques en surface des grains de CeLSCM 10 ne diffèrent pas chimiquement du reste du matériau.

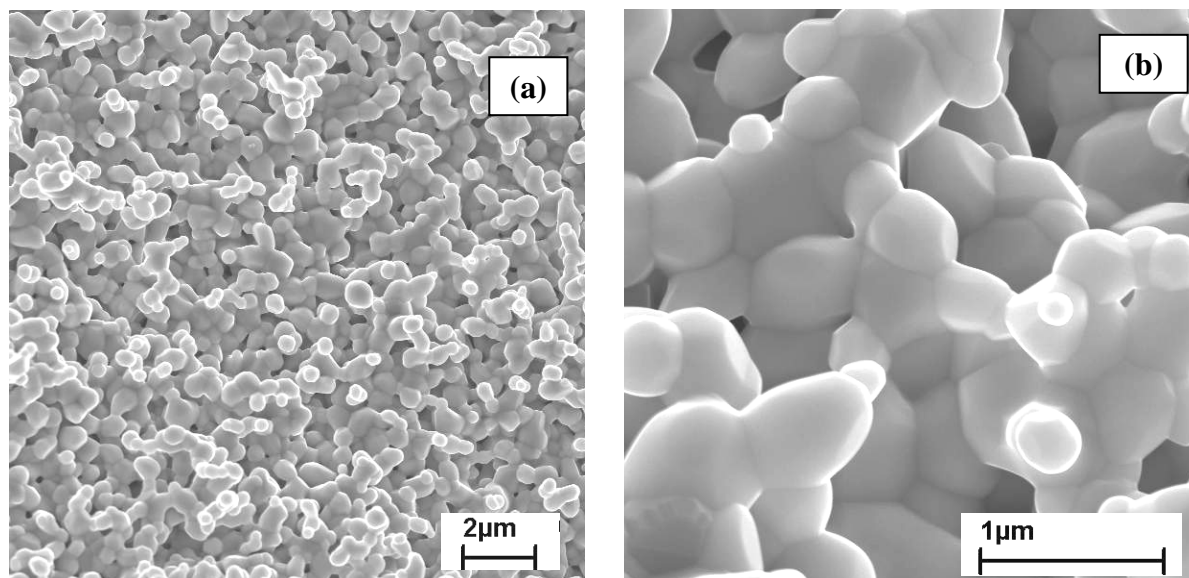


Figure III- 7 : morphologie de la poudre de CeLSCM 10 (MEB-FEG) après synthèse (grossissement x 10000 (a) et x 50000 (b)).

La granulométrie de la poudre n'est pas tout à fait homogène. La taille des grains varie entre 230 à 630 nm, avec une taille moyenne d'environ 400 nm. La Figure III- 8 montre que la poudre de LSCM suit la même tendance : il s'agit d'une image réalisée avec un microscope électronique en transmission (MET) JEOL 3010 (300 kV) d'une poudre du composé LSCM calcinée à 1100 °C pendant 2 heures sous argon. La surface spécifique de la poudre considérée est égale à $3,34 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. La taille moyenne des grains est d'environ 300 nm.

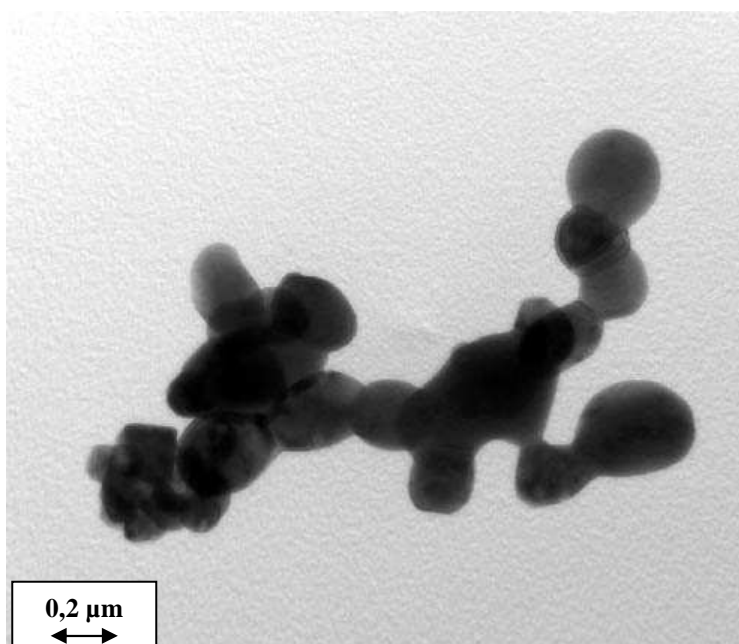


Figure III- 8 : image MET d'une poudre LSCM calcinée à 1100 °C pendant 2 h sous argon.

La température d'accrochage des couches de matériau d'électrode a été déterminée à partir des courbes de dilatométrie des matériaux. L'étude de la dilatation de CeLSCM 10 a été réalisée sous air et sous argon, en réalisant une rampe de température de $5^{\circ}.\text{min}^{-1}$ jusqu'à 1500 °C sous air et 1550 °C sous argon puis jusqu'à température ambiante (Figure III- 9).

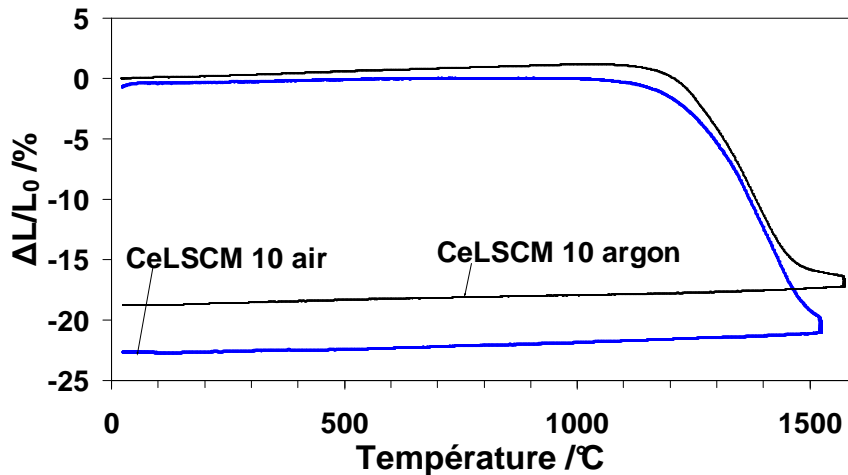


Figure III- 9 : analyses dilatométriques de CeLSCM 10 réalisées sous air et sous argon.

Une première idée de la température d'accrochage des couches a été obtenue à partir de ces mesures. Le choix s'est porté sur 1250 °C car à cette température, le retrait a juste commencé (formation des premiers ponts entre grains), sans pour autant que le matériau ait subi de frittage outre mesure. La température optimale a été précisée à partir des mesures de spectroscopie d'impédance complexe (paragraphe VI).

III.1.2 Atmosphère

Le composé CeLSCM 10 a été traité à 1250 °C pendant 10 heures afin de vérifier sa stabilité :

- sous argon. Les observations microscopiques (Figure III- 10) montrent que la morphologie est identique à celle observée avant traitement thermique (Figure III- 7). La granulométrie est à peine modifiée, la composition est identique et aucune phase additionnelle n'est observée.

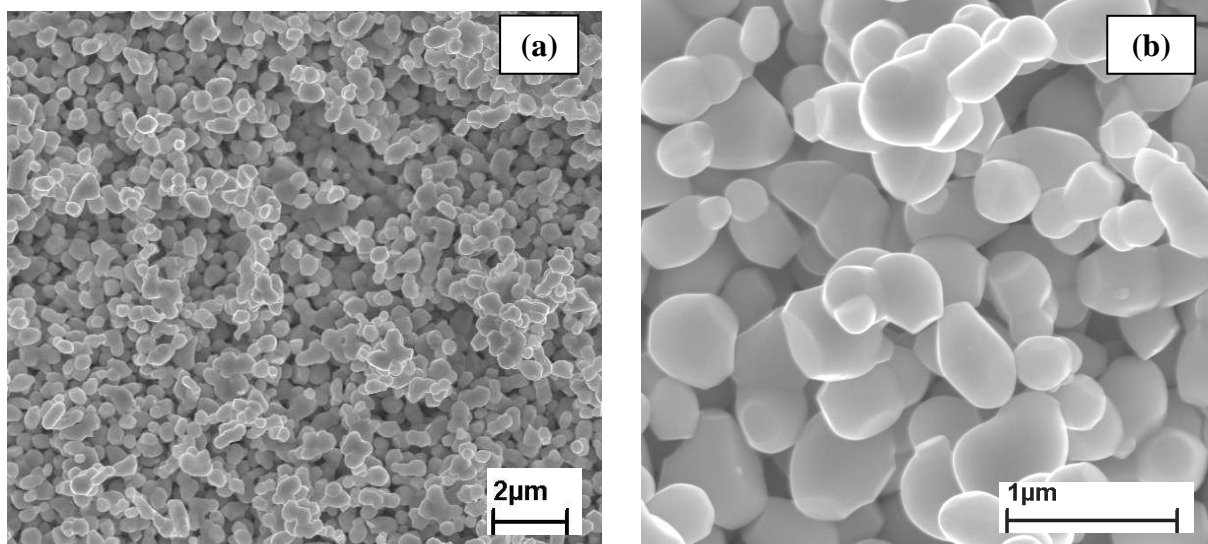


Figure III- 10 : morphologie de la poudre CeLSCM 10 (MEB-FEG) après traitement thermique sous argon pendant 10 h à 1250 °C. (a) grossissement x 10000 et (b) grossissement x 50000.

- sous air. Les observations microscopiques du composé CeLSCM 10 traité sous air à 1250 °C pendant 10 heures (Figure III- 11) montrent que la microstructure est globalement différente. La taille des grains a augmenté (de 500 nm à plus de 2 µm) et certains grains sont soit très facettés (zone B) ou au contraire plutôt sphériques (zone A). Des analyses par EDS ont été conduites sur ces grains particuliers et ont été complétées par DRX. Les résultats obtenus (Figure III- 12) indiquent que les particules sphériques sont riches en cérium et correspondant à la phase CeO_2 . Les grains facettés sont riches en chrome et en manganèse (Figure III- 13) et ont été associées à une structure spinelle de type $(\text{Cr,Mn})_3\text{O}_4$, phase déjà mise en évidence par Tao et al. dans le cas de composé LSCM sous-stœchiométrique, ce qui semble aller de paire avec la perte de cérium du site A de la pérovskite [23].

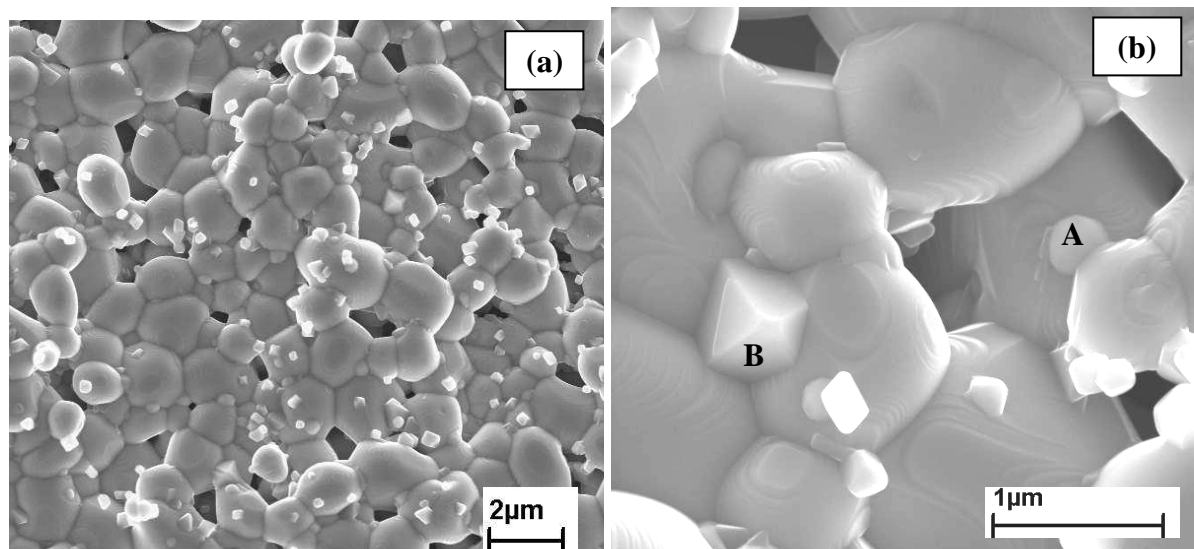


Figure III- 11 : morphologie de la poudre de CeLSCM 10 (MEB-FEG) après frittage sous air pendant 10 h à 1250 °C. Les lettres A et B représentent les grains des phases qui se sont formées. (a) grossissement x 10000 et (b) grossissement x 50000.

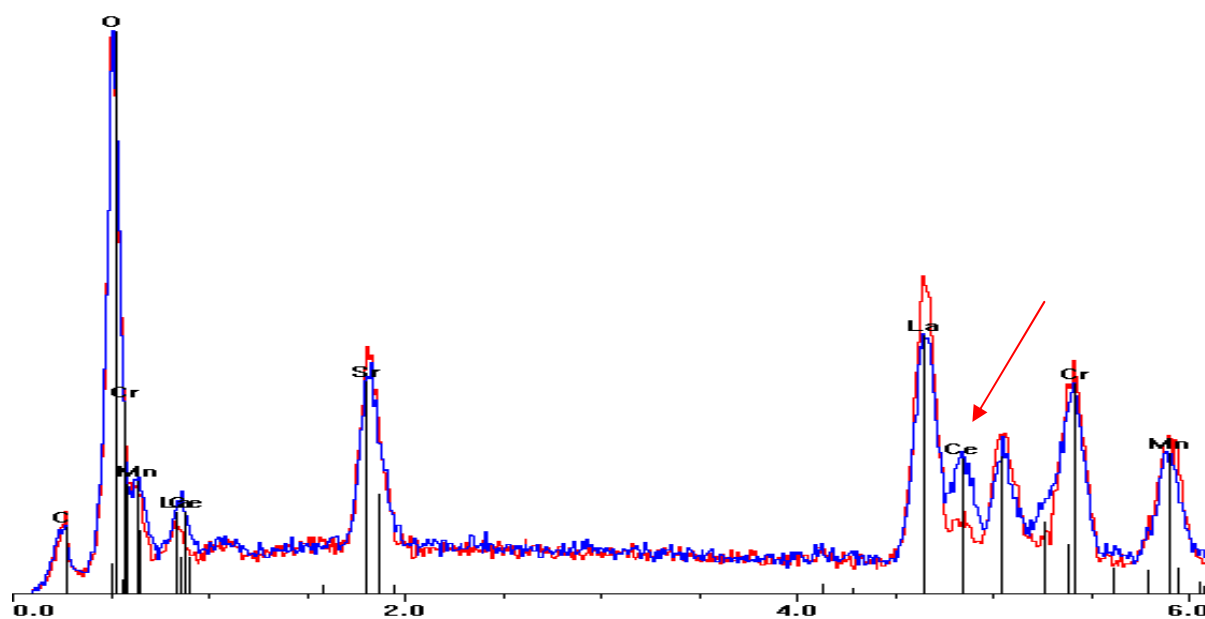


Figure III- 12 : spectre EDS pour les particules sphériques (zone A) de CeLSCM 10 après traitement thermique sous air pendant 10 h à 1250 °C (en bleu). En rouge, le spectre EDS de CeLSCM 10 calciné sous argon à 1200 °C pendant 2 h.

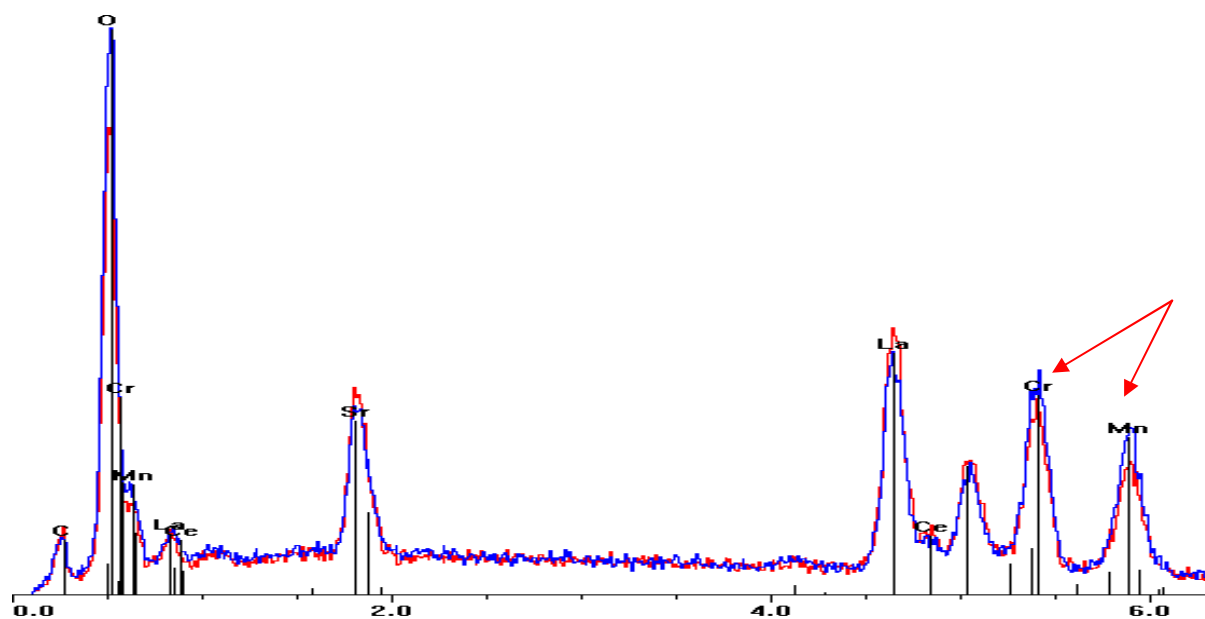


Figure III- 13 : spectre EDS pour les particules pyramidales (notée B) de l'échantillon CeLSCM 10 après traitement thermique sous air pendant 10 h à 1250°C (en bleu). En rouge, le spectre EDS de CeLSCM 10 calciné sous argon à 1200 °C pendant 2 h.

Ces résultats ont été confirmés par des enregistrements DRX (Figure III-14). Les composés CeLSCM 25 et CeLSCM 37,5 ont également été traités sous air dans les mêmes conditions afin d'étudier l'effet de la teneur en cérium.

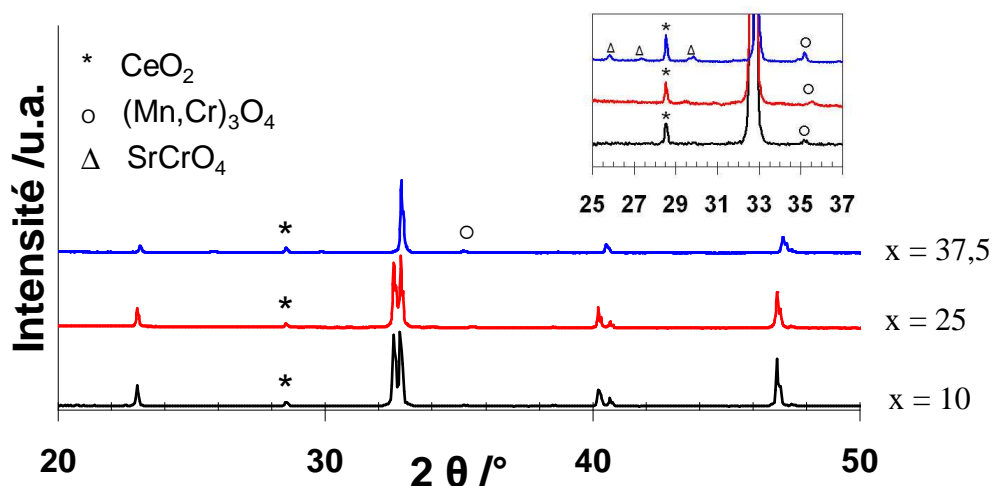


Figure III- 14 : diffractogrammes de RX enregistrés pour les poudres CeLSCM x (x = 10, 25 et 37,5) après synthèse à 1500 °C pendant 10 h sous argon et traitement thermique sous air à 1250 °C pendant 4 h.

Une partie du cérium substitué au lanthane sort de la structure pour former de l'oxyde de cérium (Ce^{4+}). Ce phénomène est accompagné de la formation d'un oxyde de structure

spinelle correspondant aux cations du site B, de façon à respecter la stœchiométrie de la structure restante. L'augmentation de la teneur en cérium (CeLSCM 37,5) conduit en plus à la formation de SrCrO_4 habituellement observée dans la famille des chromites de La/Sr par exemple [28,29].

III.1.3 Coefficient de dilatation thermique

Le coefficient de dilatation thermique (TEC) de CeLSCM 10 a été calculé lors de la descente en température des analyses dilatométriques (Figure III- 9). Le coefficient de dilatation thermique est défini selon :

$$\alpha = \frac{dl}{L_0} \times \frac{1}{\Delta T} \quad \text{[III.2]}$$

Tableau III- 8 : coefficients de dilatation thermique (TEC) calculés à partir des courbes de dilatation.

	Gamme de température / °C	Atmosphère	TEC / K ⁻¹
CeLSCM 10	20 à 1520	air	11,5 x 10 ⁻⁶
CeLSCM 10	20 à 1570	argon	11,5 x 10 ⁻⁶
LSCM [21]	30-900	air	11,4 x 10 ⁻⁶
8YSZ [20]	64-956	air	10,3 x 10 ⁻⁶
8YSZ [21]	50-1000	air	10,4 x 10 ⁻⁶
	50-1000	pO ₂ = 4 x 10 ⁻⁵ atm	10,5 x 10 ⁻⁶

Le coefficient de dilatation du composé CeLSCM 10 ne varie pas entre l'air et l'argon (

Tableau III- 8). Il est proche de celui du composé LSCM stoechiométrique issu de la littérature [21]. Le coefficient d'expansion thermique est un point au dessus de celui du matériau d'électrolyte le plus couramment utilisé, la zircone stabilisée à l'oxyde d'yttrium 8YSZ, ce qui constitue une différence notable qui justifierait l'emploi d'un gradient de composition pour la couche active.

III.2 Réactivité avec l'électrolyte

La compatibilité chimique de CeLSCM 10 vis-à-vis de l'électrolyte 8YSZ a été étudiée. En effet, la formation d'une phase isolante à l'interface électrode/électrolyte peut modifier le comportement électrochimique de cette interface ainsi que les propriétés de ces deux matériaux [30]. La réactivité de CeLSCM 10 avec le matériau d'électrolyte le plus couramment utilisé, 8YSZ, a donc été étudiée dans les conditions d'élaboration des couches. D'après la littérature, LSCM ne présente pas de réactivité ni d'interdiffusion vis-à-vis de 8YSZ lorsque le frittage est réalisé sous air et après tests en fonctionnement SOFC [20]. Cependant, les conditions de l'étape d'accrochage/frittage de CeLSCM sont moins évidentes. En effet, nous avons montré dans le paragraphe précédent (IV-1) qu'une partie du cérium sort de la structure après un traitement thermique sous air pour former de l'oxyde de cérium. Le choix de l'atmosphère de frittage s'est donc porté naturellement (dans un premier temps) sur la même atmosphère que celle utilisée pendant la calcination, c'est-à-dire l'argon.

III.2.1 Etude par DRX

Des pastilles d'un mélange 50 %/50 % en masse de poudres de 8YSZ (Tosoh) et de CeLSCM 10 ont été mises en forme par pressage uniaxial puis frittées à 1250 °C pendant 10 heures sous air et sous argon. Le protocole est décrit dans le chapitre II. Les pastilles ont ensuite été broyées puis caractérisées par diffraction de rayons X. Les diffractogrammes correspondants sont présentés sur la Figure III- 15.

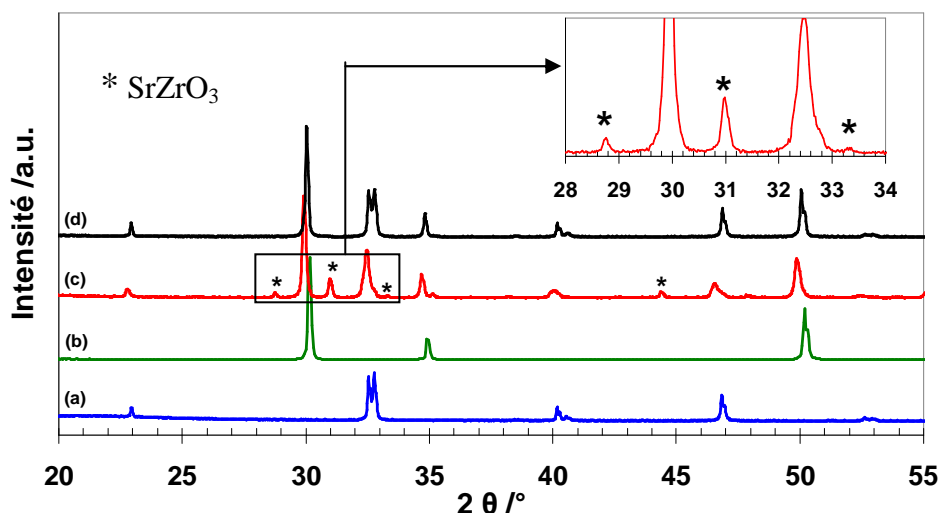


Figure III- 15 : diffractogrammes enregistrés pour (a) CeLSCM 10, (b) YSZ, (c) un mélange CeLSCM 10/8YSZ fritté à 1250 °C sous argon et (d) un mélange CeLSCM 10/8YSZ fritté à 1250 °C sous air.

Réactivité sous argon. Une nouvelle phase s'est formée lors du traitement thermique sous argon, identifiée comme étant un zirconate de strontium SrZrO_3 [31]. La formation de phase à base de SrZrO_3 avec YSZ a déjà été observé avec d'autres matériaux de structure pérovskite, comme LSM ($\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$) [32]. La structure de CeLSCM 10 (rhomboédrique après calcination) est devenue orthorhombique après frittage du fait de la perte de strontium et du changement de stœchiométrie de la phase pérovskite rémanente.

Afin de confirmer la formation de la phase SrZrO_3 , une pastille d'un mélange CeLSCM 10/YSZ (50 /50 % en masse) frittée sous argon à 1250 °C pendant 10 heures, a été observée à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB-FEG).

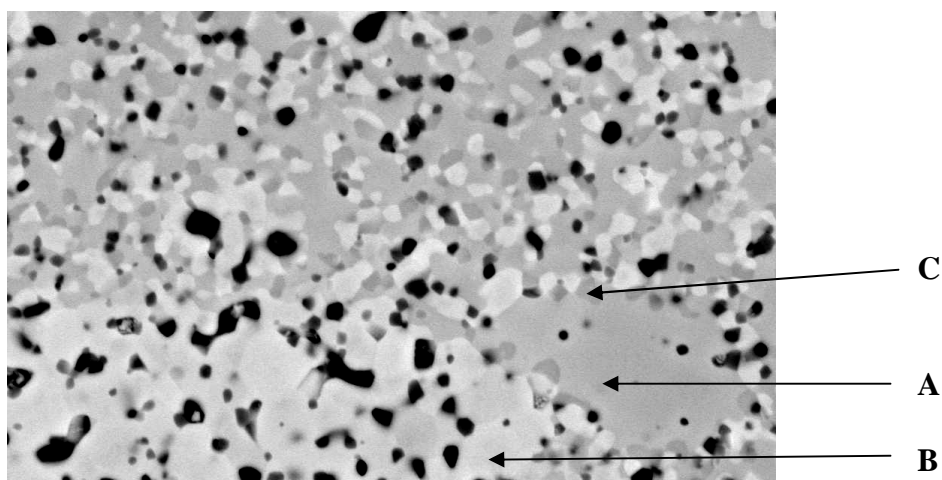


Figure III- 16 : micrographie (MEB-FEG) d'un mélange CeLSCM 10/8YSZ traitée sous argon à 1250 °C pendant 4 h. Grossissement x 10000.

Les observations indiquent la présence de trois phases distinctes référencées respectivement A, B et C (Figure III- 16). Des analyses chimiques (EDS) ont été effectuées sur ces trois types de phases (Figure III- 17).

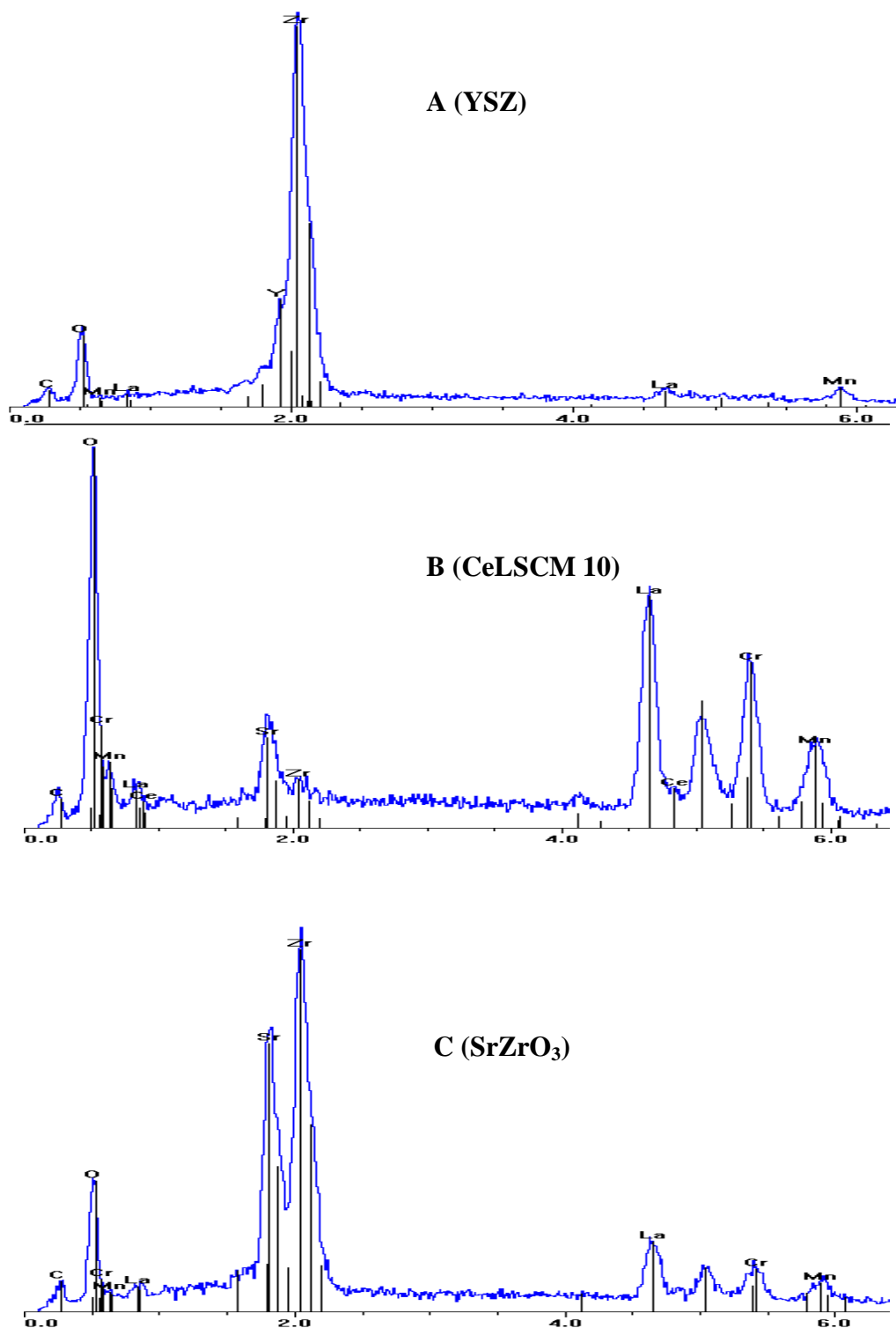


Figure III- 17 : spectres EDS pour particules référencées A, B et C d'un mélange CeLSCM/YSZ après traitement thermique sous argon pendant 10 h à 1250 °C.

Les phases A et B représentent respectivement YSZ et CeLSCM 10 et la phase C est un composé riche en oxyde de strontium et de zirconium SrZrO_3 . La réactivité sous argon peut être due à une réduction plus prononcée de Mn^{4+} en Mn^{3+} du fait de la température élevée et de l'atmosphère de calcination, réduction qui n'a pas lieu sous air. Or, cette réduction va à l'encontre de la substitution par le strontium qui conduit à une augmentation du degré d'oxydation du manganèse vers (+IV). Une déstabilisation de la structure doit donc se produire lorsque celle-ci est mise au contact de la zircone entraînant un rejet des cations Sr^{2+} hors de la maille cristallographique. Ces cations se combinent alors avec les cations zirconium pour former la phase à base de SrZrO_3 . Le changement de structure peut être une conséquence de cette perte de strontium qui conduit à la formation du zirconate.

Réactivité sous air. Aucune réactivité, ni changement de structure n'ont été mis en évidence dans ces conditions. La phase SrZrO_3 présente après le frittage sous argon ne s'est pas formée pendant le traitement thermique correspondant sous air et la structure rhomboédrique est conservée.

Pour les deux atmosphères de frittage, un déplacement des pics de diffraction de la phase 8YSZ a été observé et traduit une évolution des paramètres de maille correspondants. Le décalage vers les petits angles (grossissement de la maille) est plus net sous argon. Il est possible que le cérium passe en solution solide et s'insère dans la maille de YSZ, puisque ce déplacement n'est pas observé dans le cas de LSCM non substitué au cérium. Ce phénomène peut ne pas affecter considérablement les performances électrochimiques du matériau et, au contraire, il est possible d'imaginer qu'une telle diffusion soit bénéfique. Il reste à vérifier néanmoins que tout le cérium n'a pas migré dans la zircone et qu'il reste majoritairement dans le chromo-manganite.

Du fait de la réactivité, l'étape de frittage n'est pas envisageable sous argon sauf en insérant une barrière de diffusion entre l'électrolyte et l'électrode [33]. Notre choix s'est par conséquent porté sur l'air comme atmosphère de frittage pour la suite des tests pour éviter à la fois la formation de la phase isolante et une complication du système en ajoutant une couche supplémentaire.

Afin d'étudier le passage éventuel d'un ou de plusieurs éléments dans la phase YSZ, l'affinement des paramètres de maille de CeLSCM 10 et de YSZ après le test de réactivité sous air a été réalisée, parallèlement à une étude par spectroscopie de masse d'ions secondaires (SIMS).

III.2.2 Affinement des paramètres de maille de CeLSCM 10 et YSZ après tests de réactivité

Afin de pouvoir comparer les paramètres de maille des matériaux avant et après test, ceux de la zircone yttriée seule après traitement à 1250 °C pendant 10 h sous air ont été affinés en structure cubique (en Full Pattern Matching), dans le groupe d'espace $Fm\bar{3}m$ (Figure III- 18). Le paramètre de maille vaut $a = 5,1412(4)$ Å (Tableau III- 9). L'affinement du diagramme d'un mélange CeLSCM 10/8YSZ fritté sous air à 1250 °C pendant 10 heures est présenté sur la Figure III- 19.

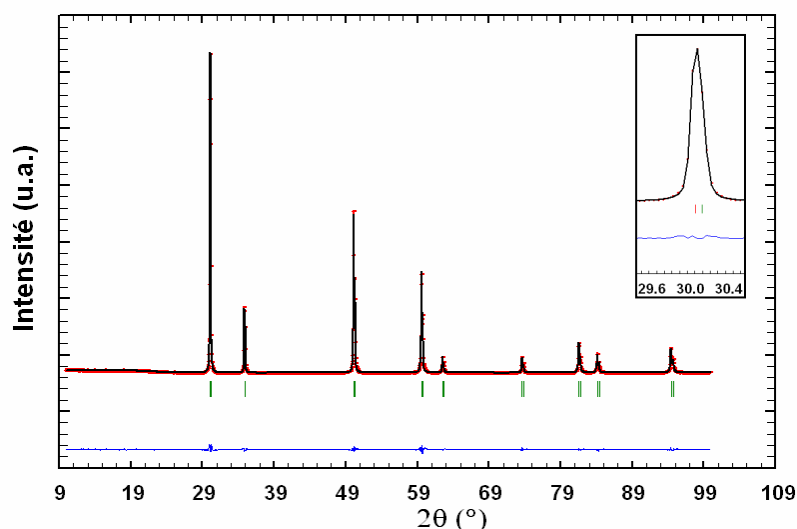


Figure III- 18 : affinement des paramètres de maille pour une poudre de 8YSZ après traitement thermique à 1250 °C pendant 10 h sous air ($R_p = 6,55\%$, $R_{wp} = 9,97\%$, $R_{exp} = 7,64\%$ et $\chi^2 = 1,70$).

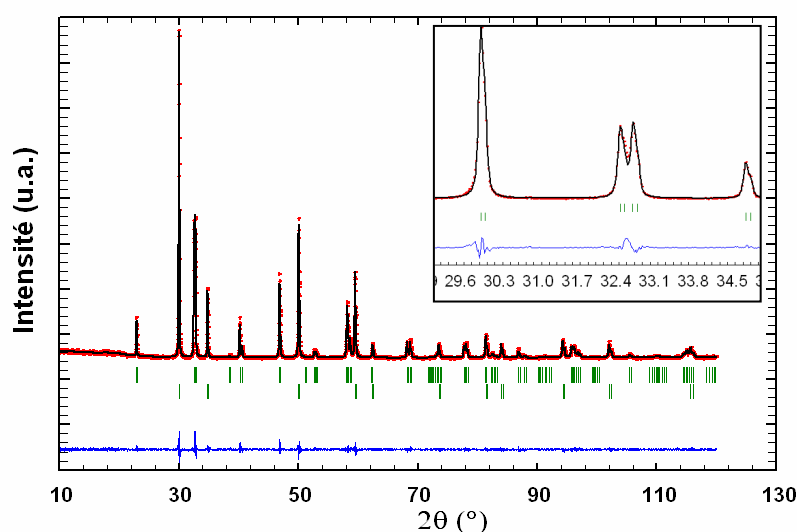


Figure III- 19 : Affinement des des paramètres de maille pour un mélange CeLSCM 10/8YSZ fritté à 1250 °C pendant 10 h sous air ($R_p = 8,85\%$, $R_{wp} = 12,0\%$, $R_{exp} = 10,40\%$ et $\chi^2 = 1,34$). Les barres du haut correspondent à CeLSCM 10, et celles du bas à YSZ.

Tableau III- 9 : paramètres de maille des matériaux testés en réactivité après un traitement à 1250 °C pendant 10 h sous air.

		Structure de base	Après frittage
CeLSCM 10	a / Å	5,4993(1)	5,4958(1)
	c / Å	13,3285(3)	13,3243(4)
	V / Å ³	349,09(1)	348,53(2)
8YSZ	a / Å	5,1412(4)	5,1478(1)
	V / Å ³	135,89(2)	136,42(4)

Les valeurs montrent que le volume de la maille de CeLSCM 10 diminue lors du frittage sous air, ce qui peut être un effet de l'atmosphère, comme il l'a été pour LSCM (Tableau III-4). Cette diminution correspond à l'oxydation des ions Mn^{3+} en ions Mn^{4+} ($r_{Mn^{3+}} = 78,5$ pm et $r_{Mn^{4+}} = 67$ pm, Annexe I). Par contre, le volume et paramètre de maille de 8YSZ augmente. *A priori*, il est possible qu'un élément diffuse dans le volume de la zircone. Il pourrait s'agir du cérium puisqu'il n'a pas été décrit d'interdiffusion dans le cas de LSCM [20].

III.2.3 Etude de l'interdiffusion entre CeLSCM 10 et YSZ

Les interdiffusions éventuelles entre CeLSCM 10 et 8YSZ sous air ont été approfondies par spectroscopie de masse d'ions secondaires (SIMS). Cette étude a également été réalisée sur LSCM afin d'estimer si le cérium a ou non une influence particulière sur ce phénomène.

Une pastille de LSCM, une pastille de CeLSCM 10, et deux pastilles de 8YSZ ont été préalablement frittées à 1550 °C pendant 10 heures sous argon (LSCM et CeLSCM 10) et à 1500 °C pendant 3 heures sous air (8YSZ). Une face de chaque pastille a été polie ("poli-miroir" avec 3 µm de granulométrie finale de la pâte diamant utilisée pour cette étape). Chaque pastille de matériau d'électrode a été placée sur une pastille d'YSZ, les faces polies l'une sur l'autre, et un poids a été placé sur le tout pour s'assurer du contact. Ces deux assemblages ont été frittés à 1250 °C pendant 10 heures sous air. Les analyses ont été réalisées à partir d'un spectromètre de type Tof Sims 5 (Ion Tof) utilisant une source d'ions gallium incidents permettant de déterminer les profils de cations (profils de concentration de

la surface vers le coeur de la céramique). La Figure III- 20 représente le profil de concentration de différents cations dans l'échantillon YSZ placé contre CeLSCM 10.

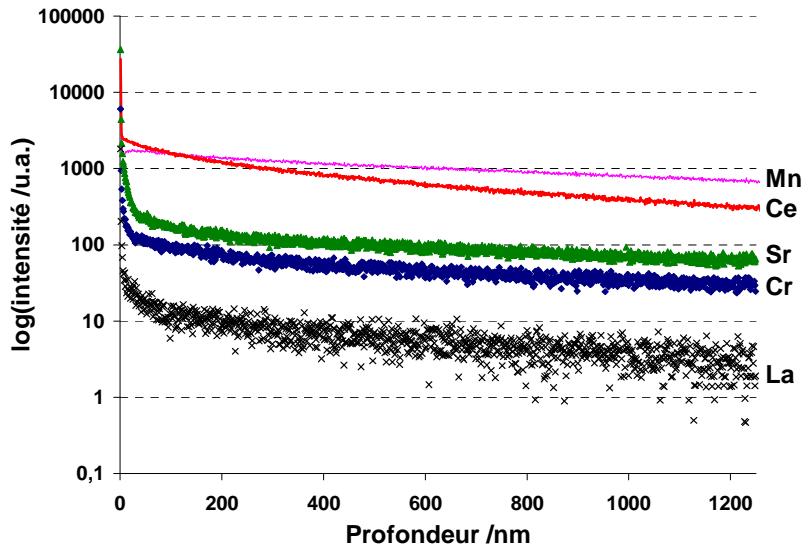


Figure III- 20 : profils de concentration dans 8YSZ en contact avec CeLSCM 10.

Un enrichissement en cérium et en manganèse est mis en évidence alors que le lanthane ne montre aucun déplacement. Les analyses indiquent que le strontium et le chrome ont également diffusé dans 8YSZ.

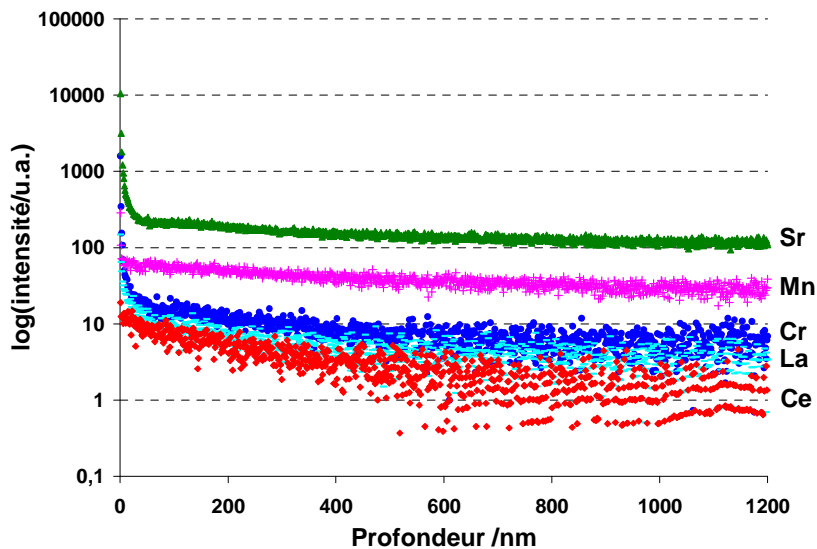


Figure III- 21 : profils de concentrations dans 8YSZ en contact avec LSCM. Le profil de concentration du cérium sert de ligne de base.

La comparaison des intensités obtenues dans les deux pastilles de YSZ n'est pas pertinente en raison des différences d'état de surface. En effet, la pastille de zircone yttrée en contact avec LSCM est légèrement plus rugueuse. En l'absence de cérium, un enrichissement en strontium et en manganèse et l'absence de lanthane sont également observés (Figure III- 21). Les résultats obtenus montrent que la valeur du rapport $\frac{Mn}{Sr}$ dépend de la présence initiale de cérium dans LSCM. Des analyses similaires ont été effectuées dans le volume du matériau d'électrode (Figure III- 22 et Figure III- 23).

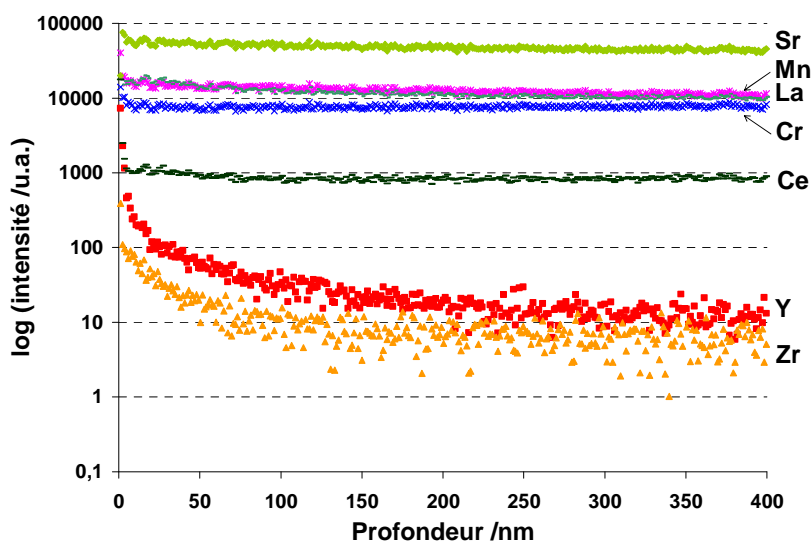


Figure III- 22 : profils de concentration dans CeLSCM 10 en contact avec 8YSZ.

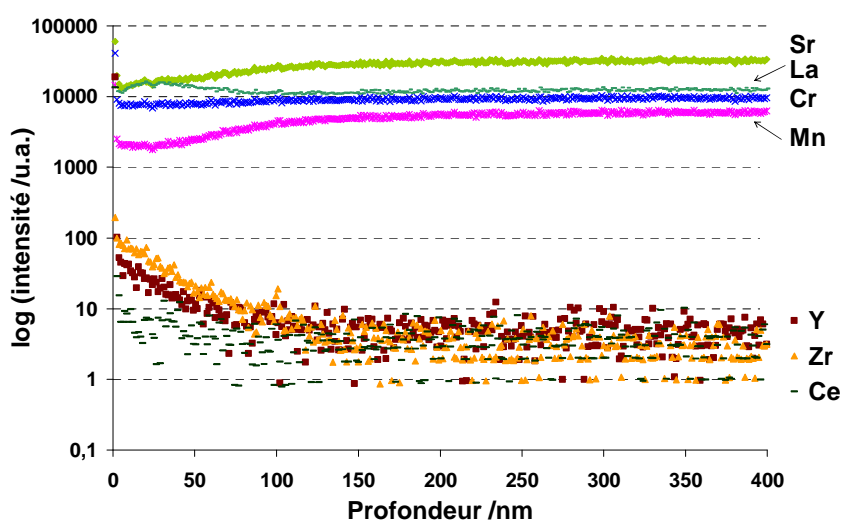


Figure III- 23 : profil de concentration dans LSCM en contact avec 8YSZ. Le profil de concentration du cérium sert de ligne de base.

L'analyse qualitative indique l'absence de zirconium et d'yttrium dans les composés LSCM et CeLSCM 10. Un faible enrichissement surfacique peut être observé.

III.2.4 Conclusions

Le meilleur compromis pour l'étape d'accrochage est de l'effectuer sous air. La formation de la phase isolante SrZrO_3 entre le matériau d'électrode et l'électrolyte est ainsi évitée. Le manganèse, le strontium, le cérium et en moindre quantité le chrome diffusent de l'électrode vers l'électrolyte, mais cela pourrait améliorer l'accrochage voire les propriétés électriques de surface de la zircone. Le schéma ci-dessous résume les diffusions des cations aux interfaces CeLSCM 10/ YSZ et LSCM/YSZ lors d'un frittage sous air.

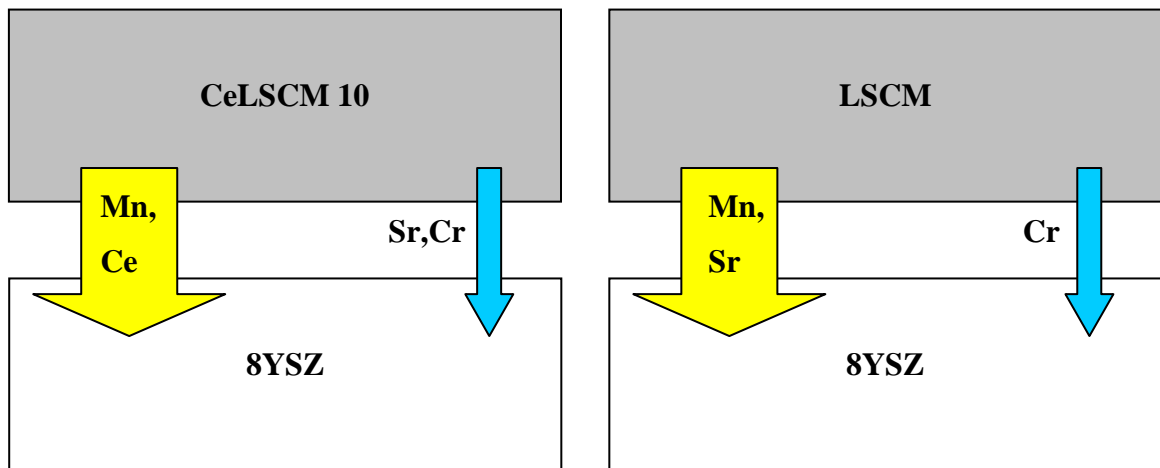


Figure III- 24 : schéma représentant les diffusions des cations aux interfaces CeLSCM 10/ YSZ et LSCM/YSZ lors d'un frittage sous air.

L'incidence de l'atmosphère de frittage sur les performances électrochimiques est actuellement en cours.

IV Comportement du matériau dans les conditions de fonctionnement

IV.1 Stabilité chimique et structurale

La stabilité des différents composés a été étudiée en plaçant les matériaux sous forme de poudre à 900 °C pendant 48 heures sous différentes atmosphères de fonctionnement :

- en conditions d'anode SOFC : 2 % H₂-3 % H₂O-Ar ;
- en conditions limites d'anode SOFC (particulièrement sévères) : 2 % H₂-Ar sec ;
- en conditions de cathode EHT : 2 % H₂-20 % H₂O-Ar, soit un rapport $\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} = 10$;
- en conditions de cathode EHT sans hydrogène en tête de cellule : 20 % H₂O-Ar ;
- en conditions d'électrode à oxygène SOFC ou EHT : air.

IV.1.1 Anode pour SOFC

La stabilité des matériaux a été testée en utilisant de l'hydrogène dilué 2 % dans de l'argon, le tout humidifié à 3% H₂O (par bullage dans de l'eau distillée à 20°C). La Figure III-25 présente les diffractogrammes enregistrés pour les composés LSCM et CeLSCM x (x = 10, 25 et 37,5) dans ces conditions.

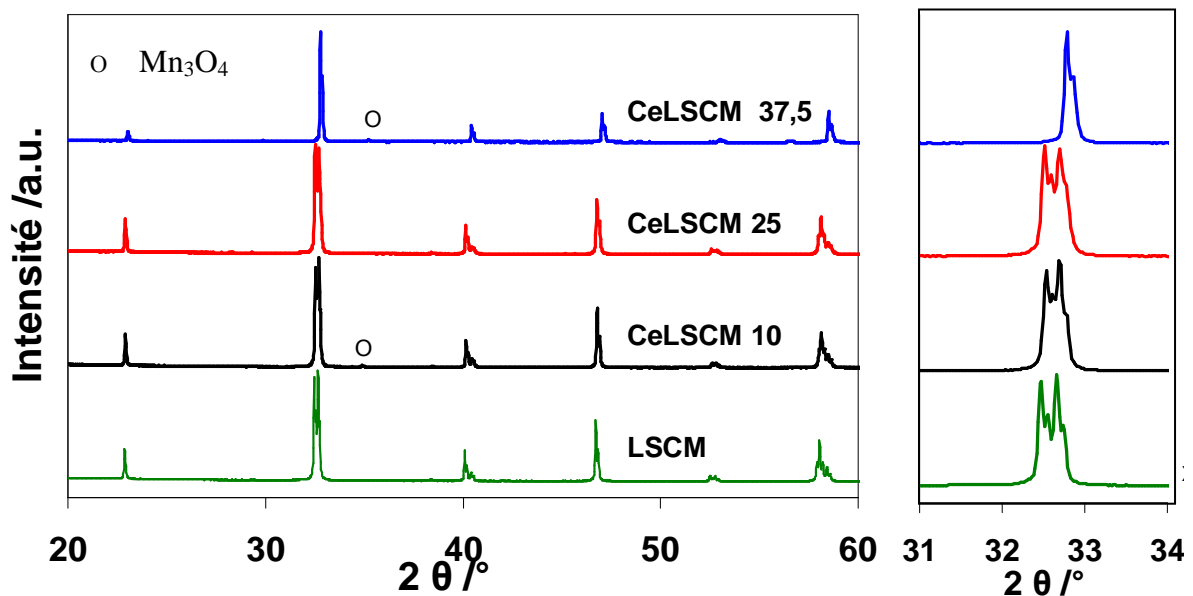


Figure III- 25 : diffractogrammes de RX enregistrés pour des poudres traitées à 900 °C sous 2 % H₂-3 % H₂O-Ar pendant 48 h.

L'impureté Mn_3O_4 était déjà présente avant test et est retrouvée en quantités égales après test (Figure III- 26).

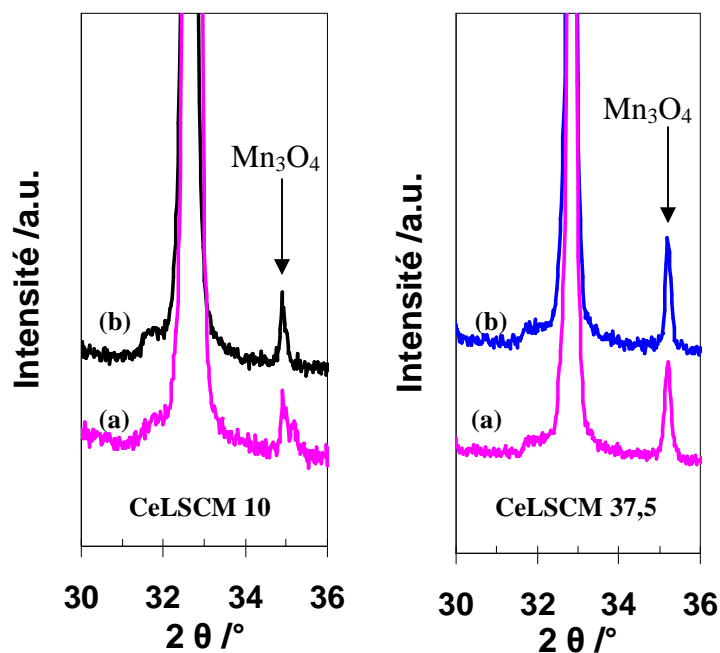


Figure III- 26 : comparaison des diffractogrammes enregistrés pour les poudres de CeLSCM 10 et CeLSCM 37,5 avant (a) et après (b) test de stabilité à 900 °C sous 2 % H_2 - 3 % H_2O -Ar pendant 48 h.

Les phases LSCM et CeLSCM x ($x = 10, 25$ et $37,5$) sont toutes stables sous cette atmosphère. La structure cristallographique de LSCM, CeLSCM 10 et CeLSCM 25 reste rhomboédrique et celle de CeLSCM 37,5 reste cubique. Les diagrammes de diffraction ont été enregistrés sur une large gamme angulaire afin de déterminer précisément les paramètres de maille en fonction des atmosphères rencontrées. Les structures ont été affinées dans le groupe d'espace $R\bar{3}c$ sauf pour CeLSCM 37,5 ($\text{Pm}\bar{3}m$) (Tableau III- 10). Les résultats complets (figures et valeurs des paramètres) des affinements sont présentés en Annexe 3.

Tableau III- 10 : paramètres de maille des composés exposés sous 2 % H₂- 3 % H₂O-Ar à 900 °C pendant 48 h. Les évolutions du paramètre de maille équivalent sont calculées à partir des volumes équivalents à la structure cubique selon : $\Delta a_p = (\sqrt[3]{V_{\text{cubique}}} - \sqrt[3]{V_{\text{cubique},0}}) / \sqrt[3]{V_{\text{cubique},0}}$ par rapport aux volumes de maille initiaux V₀ (après synthèse sous argon).

	LSCM	CeLSCM 10	CeLSCM 25	CeLSCM 37,5
Groupe d'espace	R $\bar{3}$ c	R $\bar{3}$ c	R $\bar{3}$ c	Pm $\bar{3}$ m
a / Å	5, 5102(2)	5,5021(3)	5,5035(2)	3,86179(8)
c / Å	13,3816(4)	13,3746(8)	13,3697(5)	-
V / Å ³	351,87(2)	350,49(3)	350,70(2)	57,593(2)
V _{unitaire} / Å ³	58,645(3)	58,415(5)	58,450(5)	57,593(2)
V ₀ / Å ³	349,99(2)	349,11(1)	348,68(3)	57,402(4)
Δa_p / %	+ 0,18	+ 0,13	+ 0,19	+ 0,11

Ces résultats ne correspondent pas à ceux obtenus par Tao et al. [20] sur LSCM traité à 900 °C mais pendant 120 heures sous 5 % H₂- 3 % H₂O- 92 % Ar (pO₂ ~ 10⁻¹⁷ atm). Ces auteurs ont observé une transition de phase, la structure devenant orthorhombique avec a = 5,5028(4) Å, b = 5,4823(5) Å, c = 7,7686(1) Å, V = 234,36(6) Å³ et Z = 4. Le volume augmenterait alors de 1 % par rapport à l'air. Il semble que l'atmosphère utilisée ici ne soit pas suffisamment réductrice pour que la transition de phase correspondante se produise.

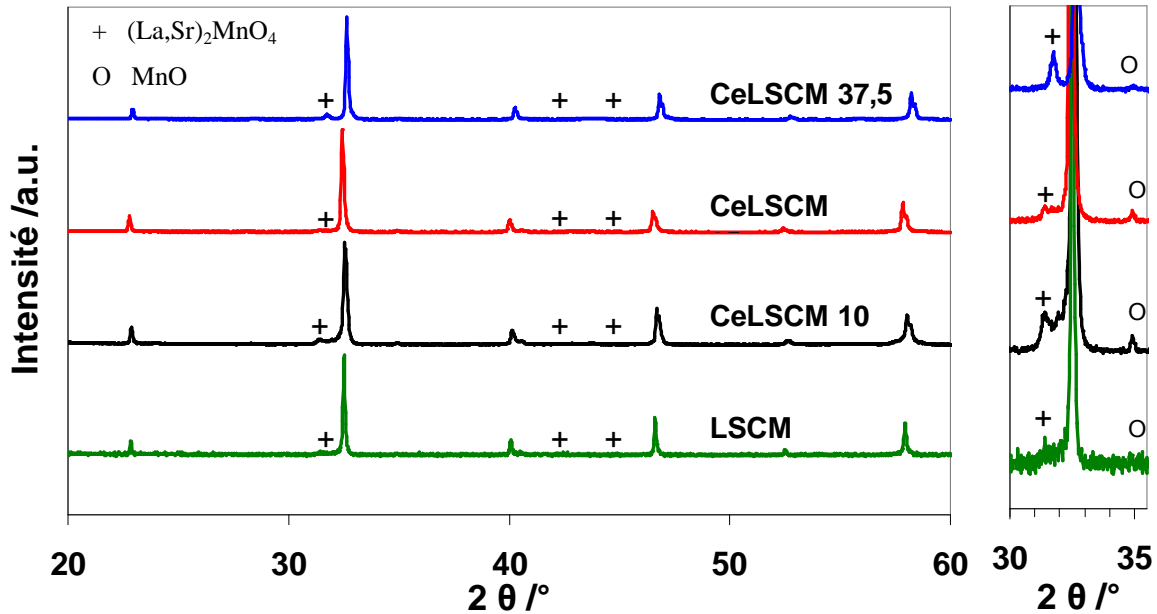


Figure III- 27 : diffractogrammes enregistrés pour poudres traitées à 900 °C sous 2 % H₂-98 % Ar sec pendant 48 h.

Pour des conditions plus sévères, un changement de structure est mis en évidence indépendamment de la présence de cérium (Figure III- 27). La structure semble devenir cubique (groupe d'espace $Pm\bar{3}m$), et des pics supplémentaires sont présents, notamment vers 31,5° et 34,9°. Deux nouvelles phases apparaissent : MnO et une phase Ruddlesden Popper, du type $(La,Sr)_2MnO_4$. Sous atmosphère réductrice, le degré d'oxydation du manganèse qui était (+III)/(+IV) se rapproche de (+III) voire (+II) [24]. Il est possible que la structure ne supporte pas une telle réduction de la stoechiométrie en oxygène ($\delta \sim 0,25$), d'où la formation de la phase Ruddlesden Popper, thermodynamiquement plus stable que la phase pérovskite. La décomposition partielle de LSCM sous H₂ pendant 5 heures à 1000°C en $(La,Sr)_2MnO_4$ a également été observée par Fonseca et al. [34]. Ce type de dissociation est répandu pour les manganites, comme par exemple LSM qui se dissocie complètement en La₂O₃, MnO, SrMnO₃ et La₂MnO₄ après une exposition pendant 2 jours à 1200 °C sous $pO_2 = 10^{-16}$ atm [35]. L'instabilité des composés étudiés sous hydrogène sec n'est pas complètement rédhibitoire à leurs utilisations puisque la pression partielle d'oxygène dans le compartiment anodique d'une SOFC n'est pas aussi faible du fait de la présence de vapeur d'eau. Elle informe juste sur les limitations basses en termes de pO_2 à ne pas dépasser. La transition de phase vers une structure cubique n'est pas en accord avec la littérature. D'après Tao et al. [20], la phase deviendrait simplement tétragonale sous atmosphère réductrice (après calcination pendant 120

heures à 900 °C sous 5 % H₂-95 % Ar. Les auteurs n'ont pas observé la formation de phase secondaire. Pourtant, d'autres publications font état de la décomposition observée ici [34]. Une étude complémentaire, par microscopie électronique en transmission par exemple, serait nécessaire pour vérifier la symétrie exacte de la phase pérovskite.

En conclusion, les composés étudiés sont stables dans les conditions de fonctionnement d'une anode de SOFC (atmosphère réductrice humide) puisqu'il n'y a ni changement de structure ni formation de phase secondaire. Par contre, la pression partielle d'oxygène ne doit pas être trop faible afin d'éviter une décomposition partielle.

IV.1.2 Cathode pour EHT

Deux types de conditions sont possibles, à savoir en présence d'hydrogène ou non. Les deux atmosphères suivantes ont donc été utilisées : sous 2% H₂- 20% H₂O- Ar et sous 20% H₂O- Ar (en faisant buller le gaz dans de l'eau distillée à 60 °C). Comme pour tous les tests de stabilité, les poudres ont été exposées à ces atmosphères à 900 °C pendant 48 heures.

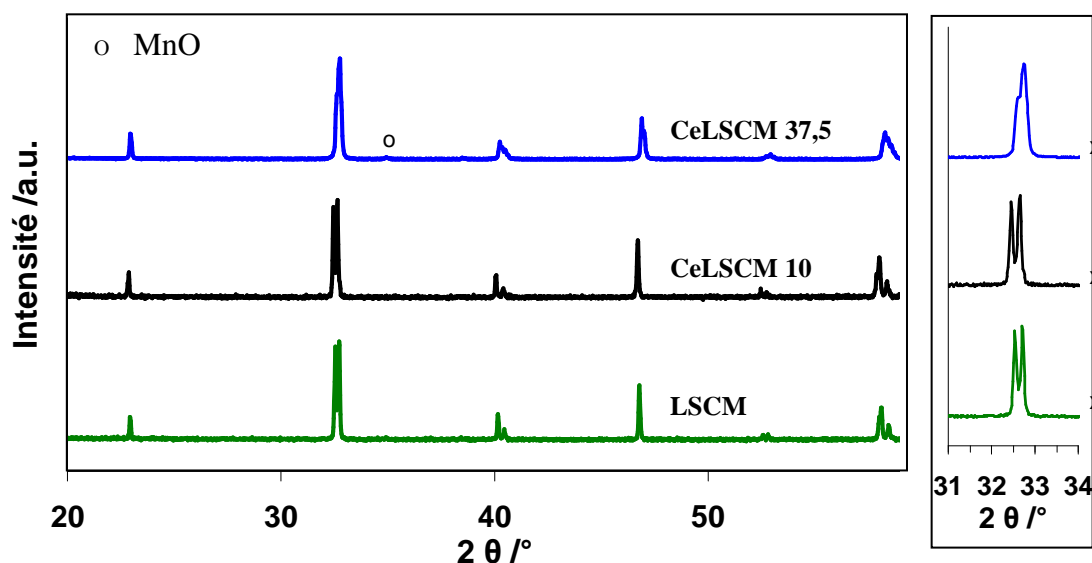


Figure III- 28 : diffractogrammes enregistrés pour les poudres de CeLSCM x (x = 10 et 37,5) et de LSCM traités à 900 °C sous 2 % H₂- 20 % H₂O-Ar.

Les composés LSCM et CeLSCM 10, CeLSCM 37,5 testés sont stables. Les structures cristallographiques de LSCM et de CeLSCM 10 restent rhomboédriques, et celle de CeLSCM 37,5 reste cubique (Figure III- 28 et Tableau III- 11). Une petite quantité de MnO était déjà présente dans la poudre de CeLSCM 37,5 avant test (Annexe 3).

Tableau III- 11 : paramètres de maille des composés LSCM et CeLSCM 10 exposés 2% H₂- 20% H₂O- Ar à 900 °C pendant 48 h. La structure de ces composés a été affinée dans le groupe d'espace $R\bar{3}c$. Les évolutions du paramètre de maille équivalent sont calculées à partir des volumes équivalents à la structure cubique selon : $\Delta a_p = (\sqrt[3]{V_{\text{cubique}}} - \sqrt[3]{V_{\text{cubique},0}}) / \sqrt[3]{V_{\text{cubique},0}}$ par rapport aux volumes de maille initiaux (après synthèse sous argon).

	LSCM	CeLSCM 10
a / Å	5,5058(1)	5,5103(2)
c / Å	13,3813(4)	13,3819(5)
V / Å ³	351,30(2)	351,89(2)
Δa_p / %	+0,12%	+0,26%

En l'absence d'hydrogène, les composés LSCM et CeLSCM sont stables (Figure III-29).

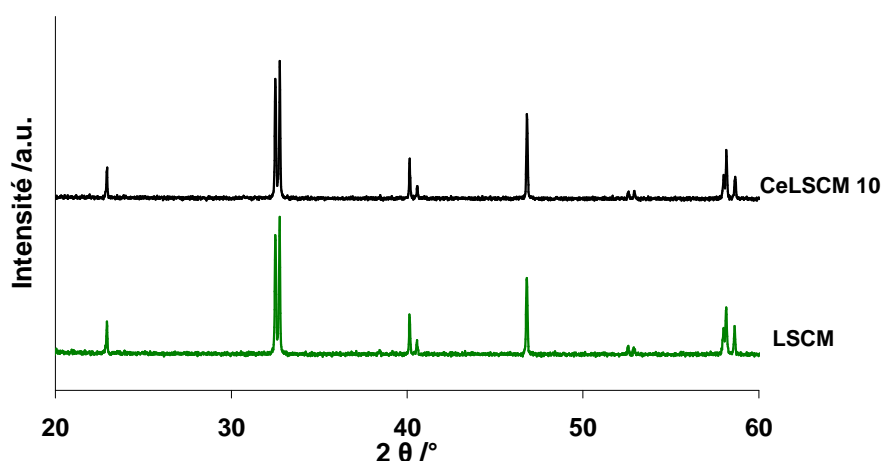


Figure III- 29 : diffractogrammes pour les poudres de LSCM et CeLSCM 10 traités sous Ar- 20 % H₂O à 900 °C pendant 48 h.

La stabilité des poudres qui contiennent beaucoup de cérium n'a pas été testée dans ces conditions faute de temps. Aucun changement de structure et aucune formation de phase secondaire n'ont été observés. Les valeurs des paramètres de maille correspondants sont reportées dans le Tableau III- 12.

Tableau III- 12 : paramètres de maille des composés LSCM et CeLSCM 10 après traitement sous 20% H₂O- Ar à 900 °C pendant 48 h. La structure de ces composés a été affinée dans le groupe d'espace $R\bar{3}c$. Les évolutions du paramètre de maille équivalent sont calculées à partir des volumes équivalents à la

structure cubique selon : $\Delta a_p = (\sqrt[3]{V_{\text{cubique}}} - \sqrt[3]{V_{\text{cubique},0}}) / \sqrt[3]{V_{\text{cubique},0}}$ par rapport aux volumes de maille initiaux (après synthèse sous argon).

	LSCM	CeLSCM 10
a / Å	5,5025(2)	5,5013(1)
c / Å	13,3310(5)	13,3227(4)
V / Å ³	349,56(2)	349,18(2)
Δa_p / %	-0,04	+0,01

Quel que soit le composé, le volume de la maille est quasiment stable en fonction de la composition de l'atmosphère gazeuse utilisée pour les tests de stabilité, surtout dans le cas de CeLSCM 10. Le volume de LSCM diminue légèrement par rapport à LSCM après synthèse sous argon, mais a augmenté par rapport au volume de LSCM après synthèse sous air (augmentation de +0,12% en utilisant la même formule). L'atmosphère de ce test, l'argon humidifié par 20% de H₂O est donc peut-être un peu plus oxydante que l'argon sec. Nous avons vu au paragraphe II.1 de ce chapitre que l'atmosphère a une influence sur le volume de la maille : en effet, la concentration de Mn⁴⁺ diminue au profit de Mn³⁺ lorsque la pression partielle d'oxygène diminue, et ce second cation a un rayon plus grand (Annexe 1). Le second phénomène qui participe à la dilatation de la maille est la formation de lacunes d'oxygène qui peut entraîner une augmentation de la répulsion entre cations second voisins [36]. Ces explications sont valables pour l'ensemble des augmentations de volume lors des tests en conditions d'anode pour SOFC et de cathode pour EHT.

IV.1.3 Electrode à oxygène

Les matériaux CeLSCM ne sont pas destinés à fonctionner sous air. Néanmoins, un test de stabilité a été réalisé afin de déterminer la stabilité du matériau s'il venait à être exposé à ce type de conditions. Il s'agit d'air statique. La Figure III- 30 présente les diffractogrammes enregistrés pour les composés CeLSCM x (x = 10, 25 et 37,5) exposés à cette atmosphère.

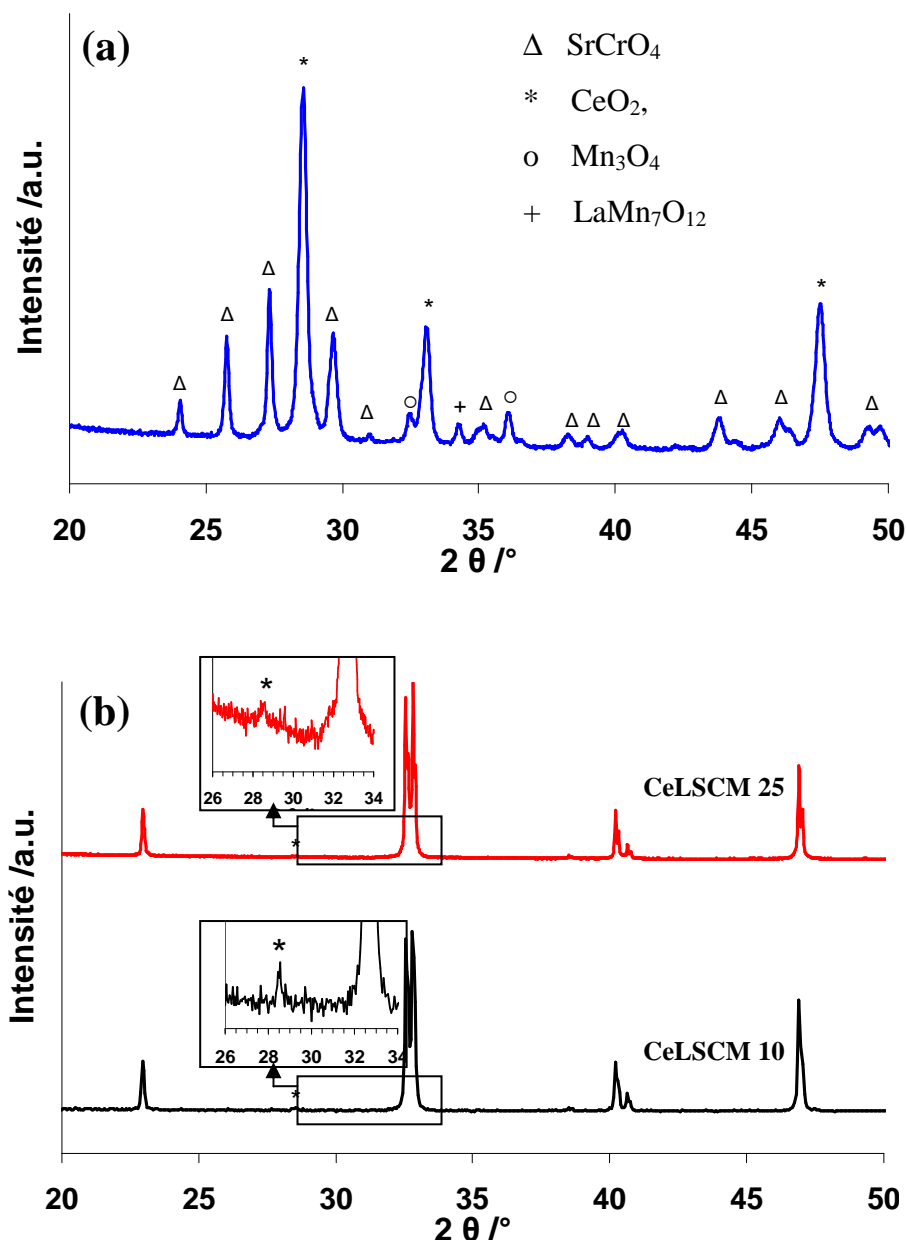


Figure III- 30 : diffractogrammes enregistres pour les poudres de CeLSCM x ($\text{Ce}_x\text{La}_{0,75-x}\text{Sr}_{0,25}\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$) avec $x = 0,375$ (a) et $x = 0,10$ et $0,25$ (b) traitées sous air à 900°C pendant 48 h.

Le comportement observé diffère selon la quantité de cérium substitué au lanthane. Pour $x = 0,1$ et $x = 0,25$, une partie du cérium ressort de la structure sous forme de Ce^{4+} pour former une faible quantité d'oxyde de cérium CeO_2 . Par contre, dans le cas de CeLSCM 37,5, une décomposition se produit après le traitement de 48 heures à 900°C . Les pics de diffraction de la structure pérovskite n'apparaissent même plus sur le diffractogramme, et les composés principalement formés (thermodynamiquement plus stables) sont SrCrO_4 , CeO_2 , Mn_3O_4 , $\text{LaMn}_7\text{O}_{12}$. Cette dégradation n'a pas été observée après un test à 1250°C pendant 4

heures sous air (Figure III- 14). Deux hypothèses sont donc possibles : soit il existe une température critique en dessous de laquelle le composé s'oxyde avec formation de cérine, soit cela provient du fait que le test à 1250 °C était trop court (limitation cinétique).

IV.1.4 Conclusion sur les stabilités en fonctionnement

A 900°C, les matériaux qui contiennent du cérium ne sont pas stables sous air. LSCM est stable dans toutes les conditions testées, sauf sous 2 % H₂ dilué dans de l'argon sec. Cette atmosphère entraîne d'ailleurs la dégradation des quatre compositions testées, mais cette atmosphère ne correspond pas au cahier des charges du fonctionnement d'une SOFC. CeLSCM 25 est certainement stable sous 2% H₂ + 20% H₂O puisque les composés CeLSCM 10 et CeLSCM 37,5 le sont. Ces matériaux sont donc stables à la fois en condition de fonctionnement d'une anode pour SOFC et d'une cathode pour EHT.

Tableau III- 13 : conditions de stabilité de LSCM et de CeLSCM x à 900 °C pendant 48 h.

	LSCM	CeLSCM 10	CeLSCM 25	CeLSCM 37,5
Air	stable	non (formation de CeO ₂)	non (formation de CeO ₂)	non (décomposition complète)
Ar + H ₂ O	stable	stable	-	-
2 % H ₂ -20 % H ₂ O	stable	stable	-	stable
2 % H ₂ -3 % H ₂ O	stable			
2 % H ₂	Non (décomposition partielle en (La,Sr) ₂ MnO ₄)			

IV.2 Réactivité avec l'électrolyte dans les conditions de fonctionnement d'une anode SOFC

Les conditions d'élaboration des cellules ayant été optimisées, celles-ci ont été appliquées à des mélanges de poudres de matériaux d'électrode et d'électrolyte. Ces échantillons ont ensuite été exposés à des conditions de fonctionnement correspondant au cahier des charges d'une anode de SOFC. L'étude équivalente prévue en conditions de fonctionnement d'électrolyse n'a pas été menée faute de temps.

Des mélanges de poudres (50 %/50 % en masse) ont été broyés, pressés sous forme de pastilles (le protocole est décrit plus en détail dans le chapitre II), puis frittés à 1250 °C

pendant 4 heures sous air. Ces échantillons ont été ensuite exposés à 900 °C sous 2 % H₂- 3% H₂O- Ar pendant 48, 96 ou 100 heures. Les diffractogrammes enregistrés pour un mélange CeLSCM 10/8YSZ sont présentés sur la Figure III- 31. Ils sont comparés aux diffractogrammes de chaque phase et du mélange après frittage sous air à 1250 °C.

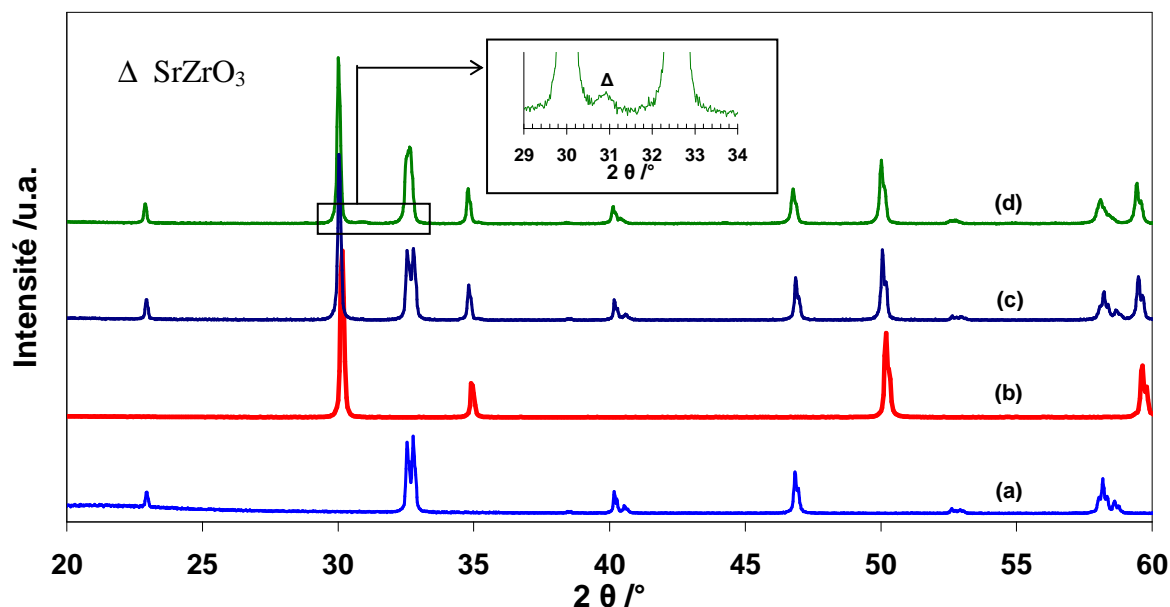


Figure III- 31 : diagrammes enregistrés pour (a) CeLSCM 10, (b) 8YSZ, (c) un mélange CeLSCM 10/8YSZ fritté sous air pendant 4 h à 1250 °C et (d) un mélange CeLSCM 10/8YSZ fritté à 900 °C pendant 100 h sous 2 % H₂- 3 % H₂O- Ar.

Une petite quantité de SrZrO₃ se forme après le test de réactivité, mais la structure cristallographique rhomboédrique de CeLSCM 10 se maintient, comme lors des tests de stabilité sous air à cette température.

Deux pastilles d'un mélange LSCM /8YSZ ont été préparées selon la méthode décrite ci-dessus avec deux temps de test longue durée : 48 h et 96 h. Les diffractogrammes correspondants sont présentés sur la Figure III- 32. Ils sont comparés aux diffractogrammes de chaque phase et du mélange après frittage sous air à 1250 °C.

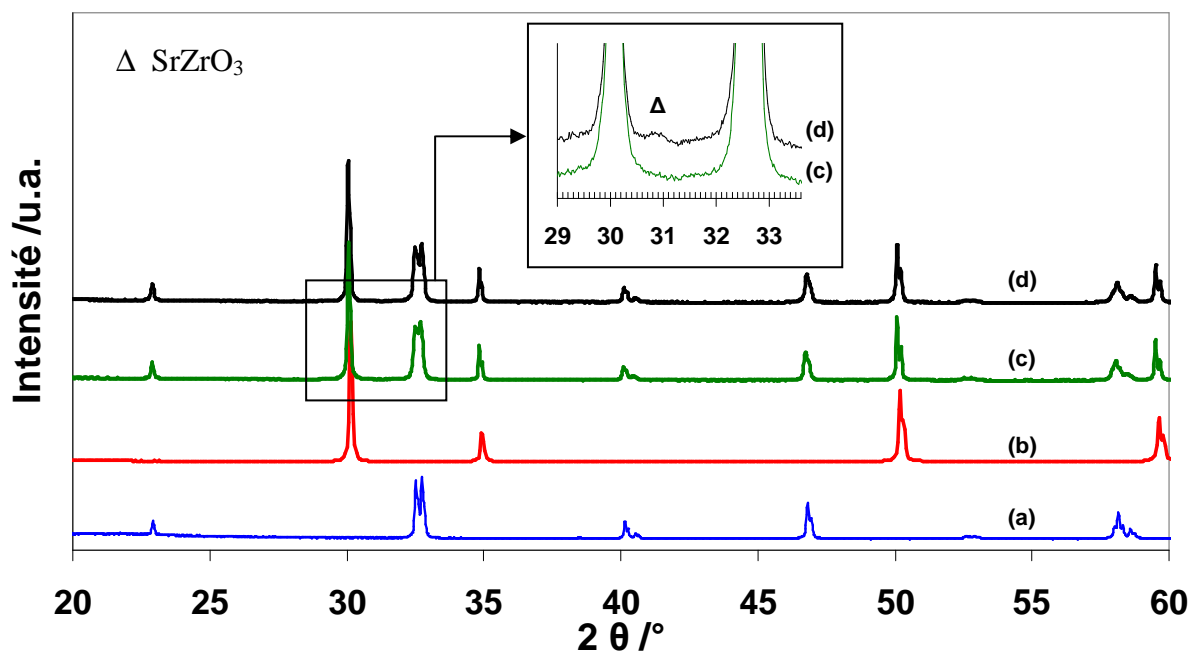


Figure III- 32 : diffractogrammes enregistrés pour (a) LSCM, (b) 8YSZ, un mélange LSCM/8YSZ fritté sous air pendant 4 h à 1250 °C puis exposé à 900°C (c) sous 2 % H₂- 3 % H₂O- Ar pendant 48 h, (d) sous 2 % H₂- 3 % H₂O- Ar pendant 96 h.

Quelle que soit la durée de test, la structure cristallographique de LSCM reste rhomboédrique, comme prévu par les tests de stabilité. Le mélange LSCM/8YSZ n'a pas réagi après 48 heures d'exposition. Par contre, une petite quantité de SrZrO₃ s'est formée après 96 heures de test. La réactivité entre LSCM et YSZ n'a encore jamais été mise en évidence dans la littérature. Au contraire, Tao et al. [20] n'ont observé aucune diffusion ni de réaction. La réactivité de CeLSCM 10 s'est produite dans les mêmes conditions que pour LSCM. Ce problème de réactivité n'est donc pas dû à la présence de cérium mais pourrait être un souci à long terme.

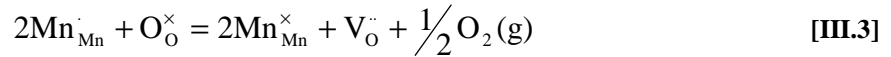
V Conductivité électrique

La conductivité électrique des composés LSCM et CeLSCM a été déterminée à l'aide de mesures quatre points (chapitre II). Les mesures ont été effectuées en fonction de la température (un cycle thermique) et de la composition de la phase gazeuse (air, argon, argon + 3 % H₂O, hydrogène + 3 % H₂O). Aucune hystérésis thermique n'a été mise en évidence pour les composés étudiés. Compte-tenu de l'instabilité chimique des composés contenant du

cérium sous atmosphère oxydante (paragraphe IV.1.3), les mesures sous air n'ont été entreprises que pour LSCM. Afin de soustraire l'influence de la porosité sur la conductivité totale mesurée, les valeurs de conductivité ont été corrigées : la conductivité corrigée est égale à la conductivité mesurée divisée par la compacité au carré [37].

La Figure III- 33 présente la conductivité totale de LSCM en fonction de la température, en représentation d'Arrhenius, dans les conditions expérimentales choisies. Les variations observées ont été assimilées à des droites. Les énergies d'activation correspondantes sont regroupées dans le Tableau III- 14. Quelle que soit l'atmosphère gazeuse, les valeurs obtenues sont en accord avec celles décrites dans la littérature [20,24,34,38]. Irvine et al. [20] ont indiqué l'existence d'une rupture de pente dans le cas de LSCM sous air. Une analyse par DRX en fonction de la température est actuellement en cours sur LSCM et CeLSCM 10, dans le cadre du programme de recherche (ANR, filière PAN-H) intitulé EVERESTE (Electrolyse de la Vapeur d'Eau Réalisée sur cellules Symétriques fonctionnant à Température Elevée), afin de vérifier si une telle rupture de pente peut être reliée à une transition structurale. Sous atmosphère réductrice (H_2 -3 % H_2O), la diminution de la conductivité totale s'accompagne d'une augmentation de l'énergie d'activation correspondante. Ce comportement correspond très vraisemblablement à un processus de semi-conduction de type p selon un mécanisme de « petit polaron ». Sous air, la valeur de la conductivité totale est en accord avec celle de la littérature (Tableau III- 15). Le transport des porteurs de charge s'effectue principalement par l'intermédiaire des liaisons Mn-O-Mn de l'arrangement cristallin en impliquant le couple redox $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ [39,40]. La longueur des liaisons Mn-O-Mn et l'angle correspondant jouent un rôle sur le processus de conduction (mécanisme de double échange) [41,42]. Le recouvrement des orbitales 2p de l'oxygène et 3d du manganèse est d'autant plus important que la valeur de l'angle est proche de 180° . Même en présence de cations Cr^{4+} , dont l'existence ne semble pas confirmée par Plint et al. [24], Kharton et al. [38] indiquent que l'intervention du chrome dans le processus de semi-conduction est négligeable. Sous air, le degré d'oxydation moyen des cations manganèse est égal à 3,5 [24]. Comme le montrent les résultats de la Figure III- 33 sous argon sec ou humide, la pression partielle d'oxygène n'est pas suffisamment faible pour entraîner une modification notable de la concentration en cations Mn^{4+} puisque la conductivité totale et l'énergie d'activation ne varient pratiquement pas (Tableau III- 14 et Tableau III- 15). Sous atmosphère réductrice, la conductivité totale de LSCM diminue fortement. A 900°C , elle diminue d'un facteur 20 (Tableau III- 15). Elle est notablement inférieure à celle déterminée pour un cermet Ni-YSZ (300 à 4000 S.cm^{-1}) [43]. Le degré d'oxydation moyen des cations manganèse a été déterminé égal à 3,1 après réduction

sous 5% H_2 - 3% $\text{H}_2\text{O}/\text{Ar}$ à 900 °C [24]. Dans les conditions expérimentales choisies, la réduction des cations Mn^{4+} s'accompagne de la formation de lacunes d'oxygène selon :



La diminution de la conductivité totale peut donc être reliée à une diminution de la concentration en porteurs de charge électroniques. De plus, l'augmentation de l'énergie d'activation correspondante traduit une augmentation du volume de la maille cristalline, ce qui inhibe le transport des porteurs de charge [20].

Sous argon sec (Figure III- 34) ou humide (Figure III- 35), la substitution du lanthane par le cérium permet d'améliorer la conductivité totale du matériau. L'augmentation observée est proportionnelle à la quantité de cérium introduite. L'énergie d'activation demeure pratiquement inchangée (Tableau III- 14), ce qui indique que le processus de conduction n'est pas ou peu modifié. Dans le cas de LSCM et CeLSCM 10, les mesures électriques ont été effectuées sur deux échantillons différents et les comportements électriques sont similaires pour une composition donnée. Les analyses XPS effectuées sur CeLSCM 10 ont montré la présence d'une certaine proportion de cations Ce^{4+} (paragraphe II.2 de ce chapitre). Afin de conserver l'électroneutralité du matériau, la substitution du lanthane par le cérium peut s'accompagner soit d'une diminution de la concentration en cations Mn^{4+} d'autant plus importante que la teneur en cérium est élevée, soit d'une diminution de la concentration en lacunes d'oxygène en conservant le degré d'oxydation du manganèse à (+IV). Compte tenu de l'activation thermique du processus de conduction similaire à celle obtenue sous air, il semble que la présence de cations Cr^{4+} ne puisse être envisagée dans ces conditions [38]. Par conséquent, la conductivité totale devrait être plus faible en présence de cérium, en opposition totale avec les résultats expérimentaux. L'hypothèse que nous proposons prend en compte l'évolution de la structure cristalline en fonction de la quantité de cérium introduit. Les affinements des paramètres de maille des poudres calcinées sous argon ont montré que le volume de la maille cristalline est une fonction décroissante de la teneur en cérium (Figure III- 6). Une diminution égale à 1,8 % a été observée entre LSCM et CeLSCM 37,5. D'autre part, la longueur de la liaison Mn-O est minimale (1,9288 Å) et l'angle Mn-O-Mn correspondant est égal à 180 ° pour le composé CeLSCM 37,5. Ces paramètres structuraux sont respectivement égaux à 1,9559 Å et 165,08 ° en l'absence de cérium (LSCM). Cette variation entraîne une augmentation du recouvrement des orbitales de l'oxygène et du manganèse de la liaison Mn-O-Mn, et donc améliore la mobilité des porteurs de charge et par conséquent la conductivité totale.

Comme cela a été observé pour LSCM, la conductivité totale des composés de type CeLSCM décroît fortement sous atmosphère réductrice (Figure III- 36) et l'énergie d'activation correspondante augmente (Tableau III- 14). Les résultats indiquent que l'origine du comportement électrique décrit est indépendante de la teneur en cérium substitué au lanthane dans ce type d'oxyde (conductivité totale de l'ordre de 1 S.cm^{-1} à 900°C) (Tableau III- 15). Après calcination sous hydrogène humide des poudres des composés considérés, l'addition de 37,5 % de cérium entraîne une diminution du volume de la maille cristalline de 1,6 % (Tableau III-10), similaire à celle déterminée après calcination sous argon. Il apparaît alors que l'influence de la longueur des liaisons Mn-O ou de l'angle Mn-O-Mn sur les variations de la conductivité totale ne soit pas prépondérante dans les conditions expérimentales choisies. Cette affirmation est confortée par le fait que le passage d'une atmosphère d'argon humide à une atmosphère d'hydrogène humide s'accompagne d'une diminution de la conductivité totale d'au moins un facteur 20 (selon la température) alors que la variation de volume de la maille correspondante est inférieure à 1 %. Dans ces conditions, la substitution du lanthane pourrait conduire à la formation de cations Ce^{4+} qui se réduisent en cations Ce^{3+} sous atmosphère réductrice. Le degré d'oxydation de ces cations étant alors égal à celui du lanthane, les cations Mn^{4+} ayant été également réduits en cations Mn^{3+} , la concentration en porteurs de charge électroniques devrait être similaire dans les différents composés, en accord avec les résultats de la Figure III- 36.

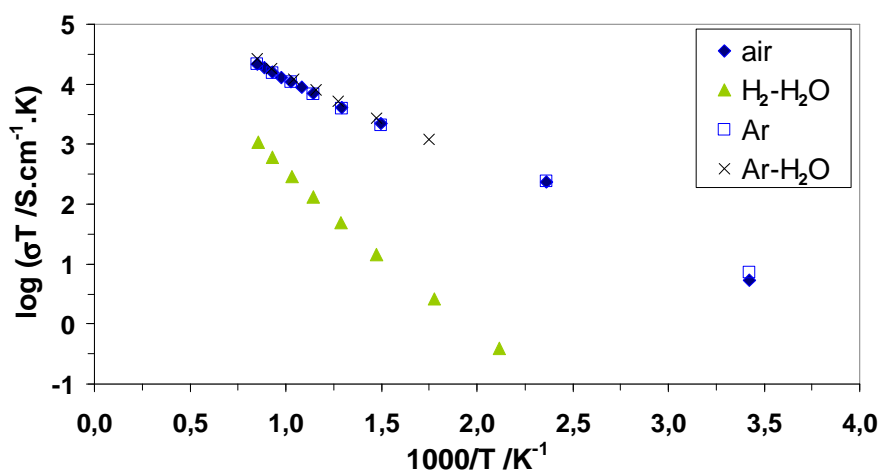


Figure III- 33 : diagramme d'Arrhenius de la conductivité totale de LSCM en fonction de la composition de la phase gazeuse.

Effet du cérium sur les caractéristiques du matériau d'électrode LSCM

Tableau III- 14 : énergies d'activation de la conductivité totale calculées pour LSCM et CeLSCM x (x = 10, 25 et 37,5) et valeurs de la littérature, exprimées en eV.

Composé	Air	Ar	3% H ₂ O-Ar	3% H ₂ O-H ₂
LSCM	0,27	0,26	0,30	0,54
CeLSCM 10	/	0,22	0,25	0,56
CeLSCM 25	/	0,23	0,25	0,61
CeLSCM 37,5	/	0,23	0,22	0,50
LSCM [5]	0,21	/	/	0,56
LSCM [6]	0,23 (553 ≤ T ≤ 873 K) 0,31 (943 ≤ T ≤ 1263 K)	/	/	/

Tableau III- 15 : conductivités totales mesurées à 900 °C pour LSCM et CeLSCM x (x = 10, 25 et 37,5) et valeurs de la littérature exprimées en S.cm⁻¹.

Composé	Air	Ar	Ar-3% H ₂ O	H ₂ -3% H ₂ O
LSCM	18,7	18,3	22,4	0,9
CeLSCM 10	/	27,7	27,5	1,2
CeLSCM 25	/	32,5	36,1	1,2
CeLSCM 37,5	/	35,4	33,8	0,8
LSCM [5]	38,6	/	/	1,5 (5 % H ₂ -3 % H ₂ O-Ar)
LSCM [7]	33,6	/	/	1,7
LSCM [8]	30	/	/	1-3 (10 ⁻¹⁶ ≤ pO ₂ ≤ 10 ⁻¹² atm)

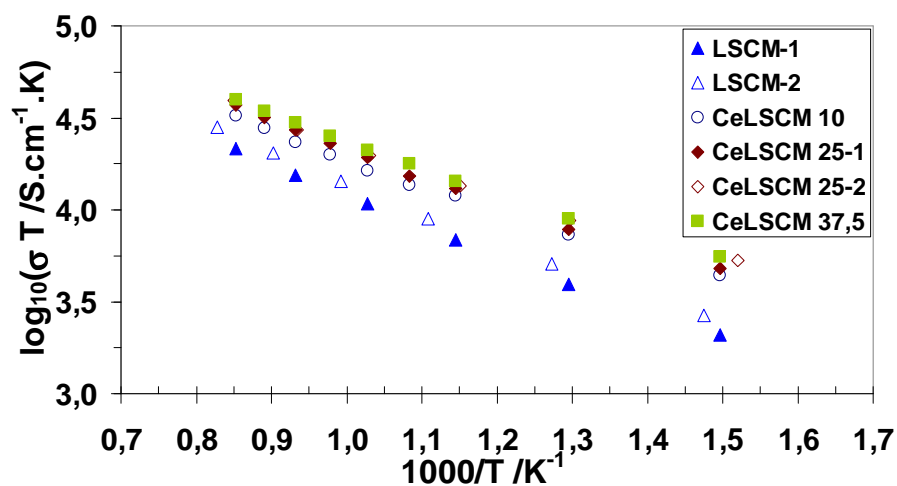


Figure III- 34 : diagramme d'Arrhenius de la conductivité totale sous argon sec.

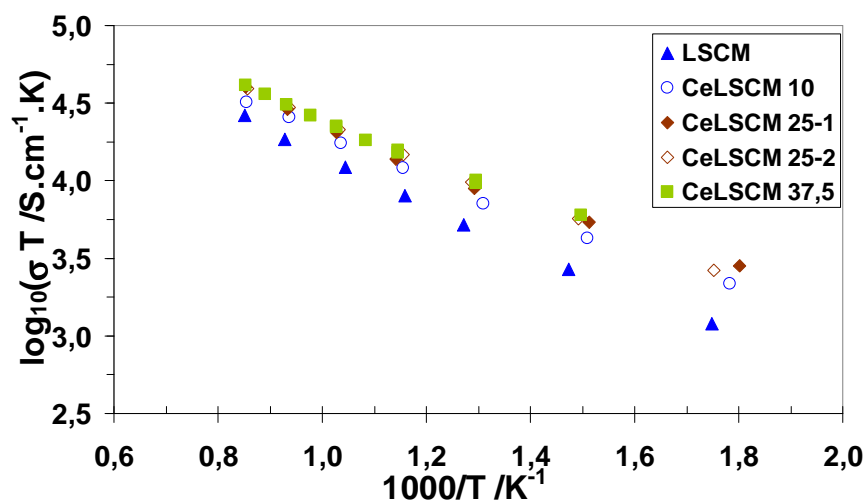


Figure III- 35 : diagramme d'Arrhenius de la conductivité totale sous argon humide (3 % H₂O).

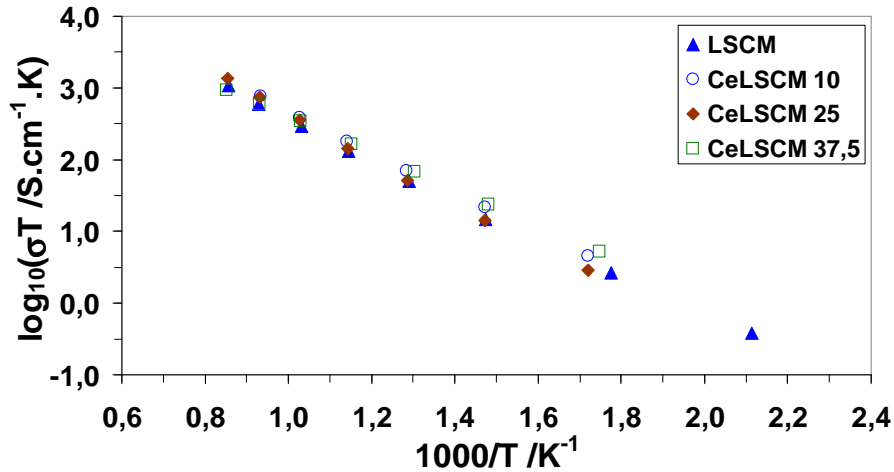


Figure III- 36 : diagramme d'Arrhenius de la conductivité totale sous hydrogène humide (3 % H₂O).

VI Présentation de la géométrie d'électrode utilisée pour l'évaluation du comportement électrochimique

VI.1 Introduction

L'étude du comportement électrochimique des matériaux a été réalisée sur des électrodes ponctuelles denses (pointes). Cette géométrie originale assure que les effets observés sont uniquement dus aux propriétés intrinsèques des matériaux en minimisant les effets de la morphologie et de la porosité.

Les performances électrochimiques d'une électrode sont influencées par les paramètres d'élaboration et de mise en forme. Jiang et al. [44] ont montré que les performances d'un cermet Ni/TZ3Y (3 % molaire ZrO₂-Y₂O₃) dépendaient des granulométries initiales des poudres et des traitements thermiques ultérieurs. Par exemple, la surtension anodique diminue avec la taille des particules de TZ3Y : à 1000 °C sous 250 mA.cm⁻², η ~ 170 mV pour un diamètre moyen égal à 1,4 μm, et η ~ 75 mV lorsque ce diamètre est égal à 0,1 μm. Ces considérations se vérifient également avec LSCM : la résistance de polarisation d'un composite LSCM/YSZ à 800°C sous 3 % H₂O-H₂ est respectivement égale à 3,3 Ω.cm² si le matériau a été synthétisé par voie solide, et à 1,1 Ω.cm² si la méthode sol-gel a été employée [45].

Les performances électrochimiques de deux matériaux de morphologies différentes sont donc délicates à comparer. Le broyage des poudres après calcination afin de toutes les ramener à une même granulométrie serait une solution, mais le traitement thermique

d'adhésion de l'électrode poreuse sur la membrane d'électrolyte peut modifier les performances. Dans ce contexte, trois cellules symétriques mettant en œuvre des électrodes poreuses de grande surface à base de LSCM ont été réalisées par sérigraphie sur une membrane mince de YSZ. Le protocole expérimental est décrit au chapitre II. La poudre utilisée pour élaborer l'encre est une poudre calcinée à 1100 °C sous argon. Le nombre de couches sérigraphiées est constant, ce qui correspond à une épaisseur d'électrode de l'ordre de 35 µm. Les cellules symétriques ont été recuites à trois températures différentes (1000, 1100 ou 1200 °C) pendant 4 heures sous air. Des mesures d'impédance ont été réalisées sous 2 % H₂-2,3 % H₂O-Ar pour des fréquences comprises entre 10⁵ et 10⁻¹ ou 10⁻² Hz et une amplitude du signal alternatif égale à 20 mV. Pour tous les diagrammes d'impédance présentés, les nombres correspondent au logarithme décimal de la fréquence du signal alternatif de mesure.

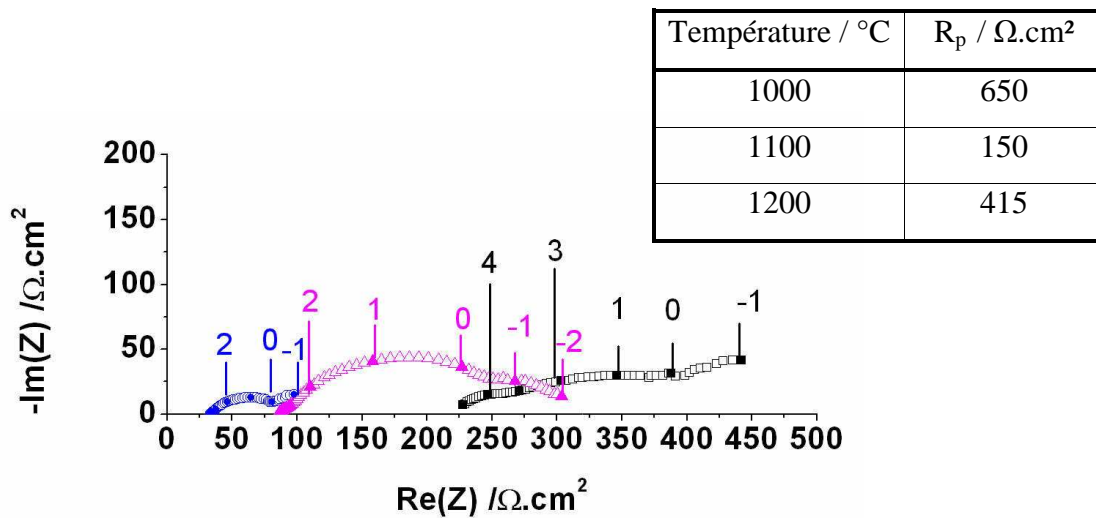


Figure III- 37 : diagrammes d'impédance enregistrés à 800 °C pour des cellules symétriques LSCM/YSZ/LSCM recuites à 1000 °C (□), 1100 °C (●) et 1200 °C (▲) pendant 4 h sous air. Les valeurs de résistances de polarisation sont indiquées.

Comme le montre la Figure III- 37, la température de recuit a une influence sur la résistance de polarisation de l'électrode. Dans les conditions choisies, la température optimale est égale à 1100 °C. La température du traitement thermique a également une incidence sur la valeur de la résistance série qui prend en compte la qualité du contact électrode/électrolyte. Pour une température égale à 1000 °C, l'adhésion de l'électrode est insuffisante. Un traitement thermique à 1200 °C permet d'améliorer l'adhésion de l'électrode sur la membrane d'électrolyte au détriment la porosité du matériau d'électrode.

La composition des échantillons testés ainsi que leurs références sont reportées dans le Tableau III- 16. Les géométries peuvent varier : les pointes référencées L étaient de hauteur h

supérieure à celles référencées P (respectivement de 8 et 4 mm environ), et l'angle α entre la pointe et la surface de l'électrolyte était respectivement égal à 60° et 45° pour une pointe de type L et pour une pointe de type P. La partie supérieure de la pointe, où est collé le fil de platine utilisé pour le collectage du courant, est de taille constante.

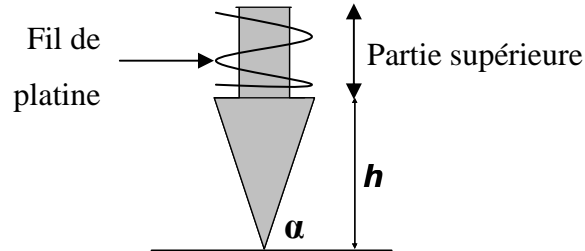


Figure III- 38 : paramètres géométriques caractéristiques d'une électrode ponctuelle.

Tableau III- 16 : références des électrodes ponctuelles.

Matériau	Pointe
CeLSCM 37,5 ($\text{Ce}_{0,375}\text{La}_{0,375}\text{Sr}_{0,25}\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$)	CeLSCM 37,5 L
	CeLSCM 37,5 P
CeLSCM 25 ($\text{Ce}_{0,25}\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,25}\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$) testé deux fois, avec un polissage intermédiaire	CeLSCM 25 P-1
	CeLSCM 25 P-2
CeLSCM 10 ($\text{Ce}_{0,10}\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,25}\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$)	CeLSCM 10 L
	CeLSCM 10 P1
	CeLSCM 10 P2
LSCM ($\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$)	LSCM L
	LSCM P1
	LSCM P2
	LSCM P3

VI.2 Résistance série

La résistance série R_s , associée à une cellule dissymétrique pointe/YSZ, est une donnée importante dans ce type de caractérisation. En effet, elle est la base d'un certain nombre de paramètres nécessaires à la compréhension des données expérimentales obtenues. La surface de contact électrode/électrolyte, nécessaire pour normaliser les résultats, a été calculée à partir

de cette valeur. Cette résistance permet également de corriger la chute ohmique en voltampérométrie afin de tracer les caractéristiques stationnaires $i = f(\eta)$. Enfin, elle a été utilisée lors des déconvolutions des diagrammes d'impédance expérimentaux pour lesquels la partie haute fréquence n'était pas toujours bien définie. Des déconvolutions plus précises ont pu être alors obtenues en fixant la valeur de R_s dans le circuit équivalent utilisé.

VI.2.1 Détermination

La détermination de la résistance série a été réalisée à partir des mesures d'impédance effectuées à haute fréquence, c'est-à-dire entre 5 et $1,3 \cdot 10^7$ Hz. Un exemple de diagramme expérimental est présenté sur la Figure III- 39.

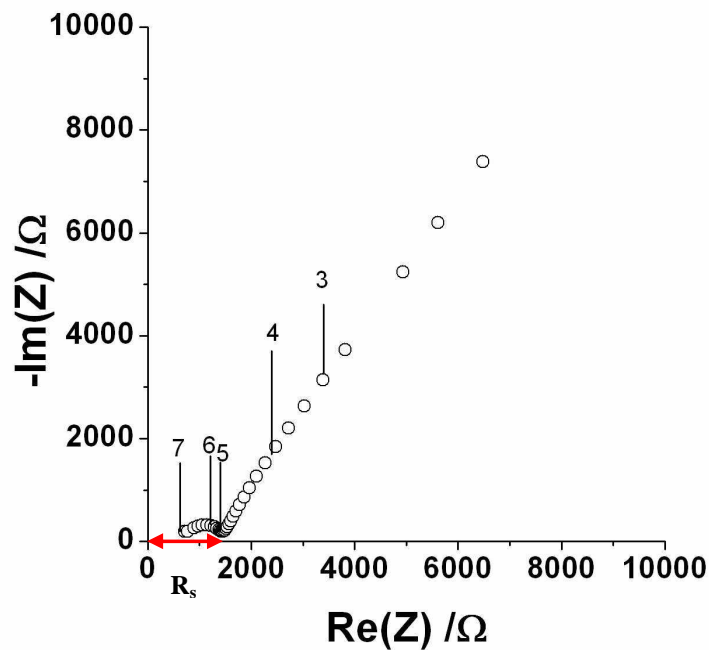


Figure III- 39 : diagramme d'impédance enregistré à haute fréquence (800 °C sous He- 3 % H₂O) pour la pointe CeLSCM 37,5 L.

Pour des températures de mesure supérieures à 700 °C, le seul paramètre électrique accessible pour la contribution décrite aux plus hautes fréquences atteintes est la résistance série R_s . Pour être en mesure de déconvoluer en éléments simples la contribution haute fréquence qui inclut la réponse de la membrane d'électrolyte, il est nécessaire de travailler à des températures de l'ordre de 300 à 400 °C (Figure III- 40). Dans ces conditions, le diagramme d'impédance est composé de trois contributions bien séparées : les deux contributions décrites à haute fréquence correspondent à la réponse globale de l'électrolyte, et

la contribution décrite à basse fréquence correspond à la réponse de l'électrode. Idéalement, la réponse globale de l'électrolyte comprend la contribution des grains de la matrice de YSZ et l'effet de blocage additionnel des porteurs de charge dû aux défauts microstructuraux (joints de grains, pores, secondes phases) [46].

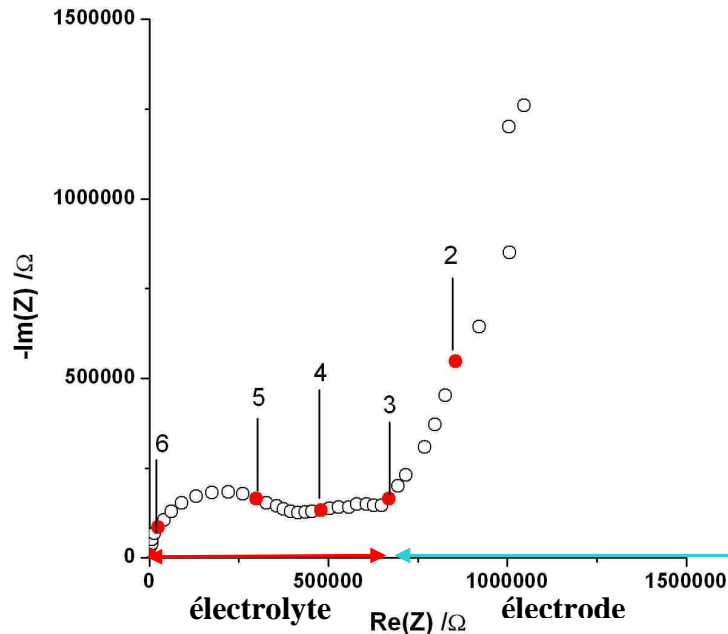


Figure III- 40 : diagramme d'impédance enregistré à haute fréquence (401 °C sous He) pour la pointe CeLSCM 37,5 L.

VI.2.2 Influence de l'atmosphère

Afin de vérifier l'origine des contributions décrites dans la partie haute fréquence d'un diagramme d'impédance, les mesures électriques ont été entreprises en fonction de la nature de l'atmosphère gazeuse de travail. La Figure III- 41 présente deux diagrammes d'impédance enregistrés à 800 °C pour deux atmosphères humides. La résistance série est respectivement égale à 1400 Ω et 2110 Ω en présence d'hélium et en présence d'hydrogène. Un comportement similaire a été mis en évidence lors de la caractérisation électrique de cellules symétriques constituées d'électrodes poreuses de grande surface à base de composite LSCM/YSZ déposées par sérigraphie sur une membrane mince de YSZ élaborée par coulage en bande. Ces mesures ont été réalisées dans le cadre d'un programme de recherche financé par l'ANR (filiale PAN-H) intitulé EVERESTE (Electrolyse de la Vapeur d'Eau Réalisée sur cellules Symétriques fonctionnant à Température Elevée). Comme le montre la Figure III- 42, la diminution de la pression partielle d'oxygène entraîne une augmentation de résistance série. Dans ce contexte, l'influence de la nature du collecteur de courant a été évaluée (Figure III-

43). Pour une pression partielle d'oxygène donnée, une amélioration de l'aire des contacts collecteur de courant/électrode se traduit par une diminution de la résistance série. Une diminution de la résistance de polarisation a été également enregistrée, en accord avec les observations de la littérature [38]. En l'absence de toute modification de la morphologie de l'assemblage considéré, la décroissance observée a pu être reliée à une amélioration du collectage du courant électronique. En effet, dans les conditions choisies, la conductivité totale de LSCM est de l'ordre de 1 S.cm^{-1} (Figure III- 36), valeur qui nécessite l'optimisation du collectage du courant.

Dans le cas des électrodes ponctuelles, le collecteur de courant a été positionné de la même manière (Figure III- 38), quelle que soit la géométrie de la pointe. Compte tenu de l'amplitude des résistances série mesurées, cette contribution peut être négligée. La différence observée sur la Figure III- 41 ne peut être reliée à une modification de l'aire du contact électrode/électrolyte (contribution (2) sur la Figure III- 44) puisque la conductivité ionique de YSZ est indépendante de la pression partielle d'oxygène dans les conditions expérimentales choisies. D'autre part, les valeurs d'énergie d'activation déduites des diagrammes d'Arrhenius de la résistance série (Figure III- 45) sont inférieures (Tableau III- 17) à celles généralement obtenues (de l'ordre de 0,8 à 0,9 eV) [47,48]. Ce résultat indique qu'il existe une contribution additionnelle à la résistance série expérimentale donc l'activation thermique est plus faible que celles des contributions spécifiques de YSZ et de l'interface électrode/YSZ. Cette contribution correspond au transport de courant dans le volume de l'électrode ponctuelle (contribution (3) sur la Figure III- 44). Rappelons que les valeurs d'énergie d'activation de la conductivité totale des composés LSCM et CeLSCM sont de l'ordre de 0,5 à 0,6 eV sous atmosphère réductrice. La méthode des éléments finis a été utilisée par Blennow et al. [49] pour calculer la valeur de la résistance d'un cône conducteur. Pour une conductivité totale égale à 1 S.cm^{-1} et une pression partielle égale à 10^{-20} atm, la résistance série associée à ce volume de matière a été trouvée égale à $300 \text{ } \Omega$ à $850 \text{ } ^\circ\text{C}$. Ce résultat milite en faveur de l'interprétation proposée.

Afin de négliger le plus possible la contribution résistive du volume de l'électrode ponctuelle, la détermination de la résistance série a été effectuée dans les conditions pour lesquelles la conductivité du matériau d'électrode était la plus élevée possible, quelle que soit sa composition. Cette détermination a donc été entreprise sous atmosphère neutre (argon ou hélium suivant les échantillons).

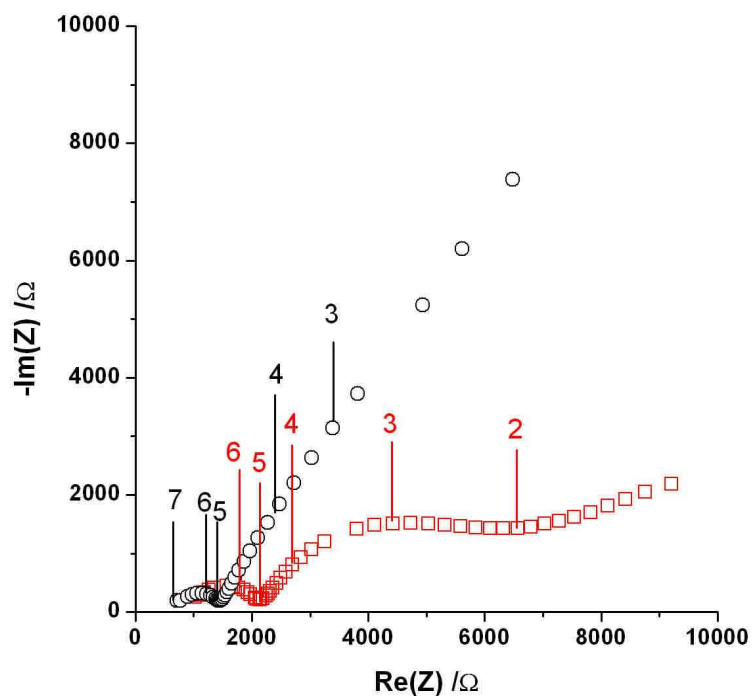


Figure III- 41 : diagrammes d'impédance enregistrés à 800 °C pour la pointe CeLSCM 37,5 G sous He- 3 % H₂O (○) et sous H₂- 3 % H₂O (□).

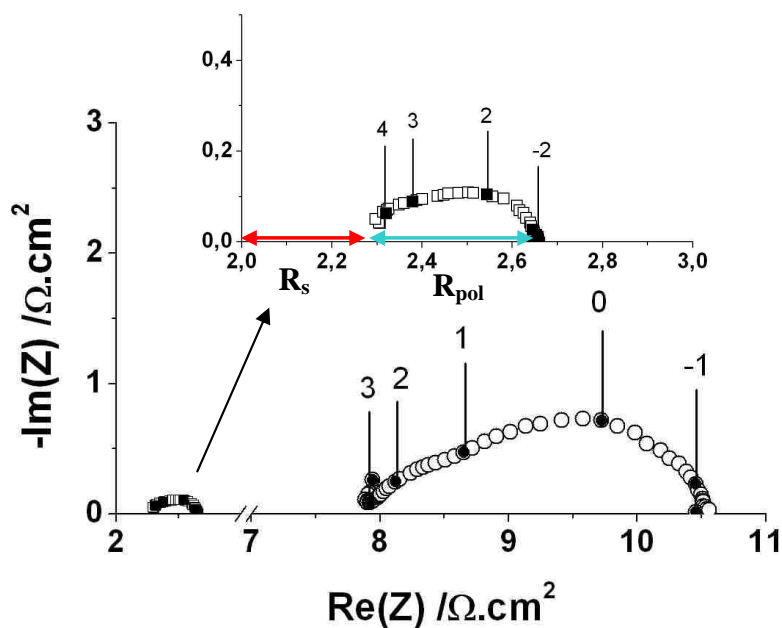


Figure III- 42 : diagrammes d'impédance enregistrés à 850 °C pour une électrode poreuse de grande surface (LSCM/YSZ) sous air (□) et sous H₂-H₂O-Ar $\left(\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} = 1\right)$ (○).

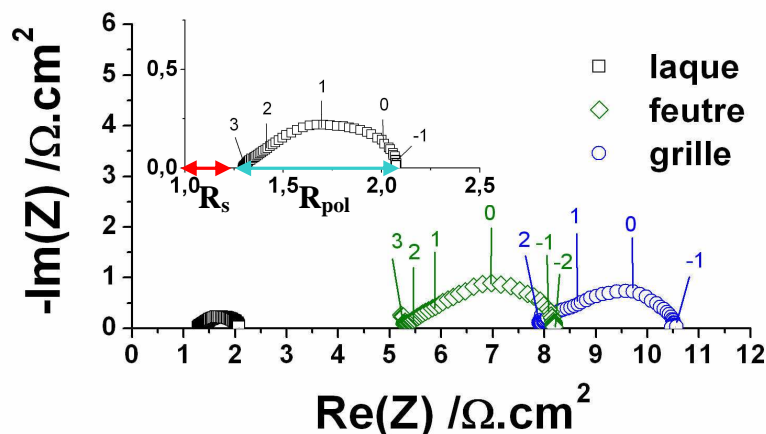


Figure III- 43 : diagrammes d'impédance enregistrés à 850 °C pour une électrode poreuse de grande surface (LSCM/YSZ) sous $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O-Ar}$ $\left(\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}} = 1\right)$ en fonction de la nature du collecteur de courant : grille de platine (1400 mailles. cm^{-2} , grille de platine (3600 mailles. cm^{-2}) et laque d'or sérigraphiée.

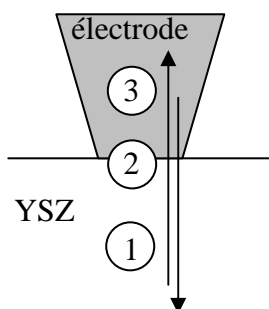


Figure III- 44 : représentation schématique des différentes contributions à la résistance série dans le cas d'une électrode ponctuelle : (1) contribution de l'électrolyte, (2) contribution de l'interface électrode /électrolyte et (3) contribution du volume de l'électrode.

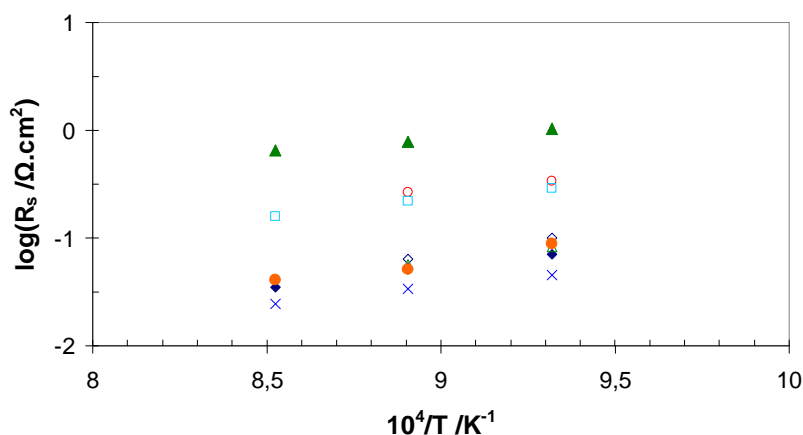


Figure III- 45 : diagrammes d'Arrhenius de la résistance série pour les pointes (◇) CeLSCM 37,5, (□) CeLSCM 25 P1, (x) CeLSCM 25 P2, (Δ) CeLSCM 10 et (O) LSCM (sous atmosphère neutre : argon pour les pointes P et hélium pour les pointes L). Les symboles pleins correspondent à une grande pointe, les symboles ouverts à une petite pointe.

Tableau III- 17 : énergies d'activation de la résistance série sous atmosphère réductrice.

Echantillon	E _a / eV
CeLSCM 37,5 L	0,76
CeLSCM 37,5P	0,90
CeLSCM 25 P1	0,67
CeLSCM 25 P2	0,64
CeLSCM 10 L	0,51
CeLSCM 10 P2	0,78
LSCM L	0,65
LSCM P3	0,69

VI.3 Normalisation des résistances

VI.3.1 Formule de Newman

L'aire de la surface de contact électrode/électrolyte a été déterminée à partir de la résistance série grâce à la formule de Newman [50]. La surface de contact est supposée être un disque et la résistance de l'électrolyte R_s est reliée à sa conductivité électrique σ et au rayon r de la surface considérée selon :

$$r = \frac{1}{4\sigma R_s} \quad \text{[III- 4]}$$

Les valeurs de conductivité électrique de YSZ proviennent de la littérature [51]. Des exemples de diagrammes expérimentaux utilisés pour cette détermination sont reportés en Annexe A3.6 Les valeurs calculées des rayons sont de l'ordre de la dizaine de micromètres. L'aire de la surface de contact a été régulièrement réévaluée lors des mesures électriques et électrochimiques, notamment après les changements de température.

Après les mesures électrochimiques en régimes stationnaire et dynamique périodique, la microscopie électronique à balayage a été utilisée afin de comparer le rayon géométrique d'une pointe et le rayon calculé. Un exemple est présenté sur la Figure III- 46. Les valeurs géométriques ont été déterminées à l'aide du logiciel ImageJ [52]. D'un point de vue général, le rayon calculé est inférieur au rayon géométrique (Tableau III- 18), en accord avec les observations d'autres groupes [49]. Bien que les matériaux d'électrode étaient denses, la mise en contact de la totalité de la surface géométrique avec la membrane de YSZ nécessite

l'application d'une charge mécanique importante qui peut entraîner la rupture de l'extrémité de la pointe. Dans ce contexte, une charge de quelques dizaines de grammes a été appliquée à l'ensemble des trois pointes caractérisées simultanément. D'autre part, la rugosité de l'extrémité de la pointe ne permet pas d'obtenir des contacts intimes sur la totalité de la surface géométrique (Figure III- 47).

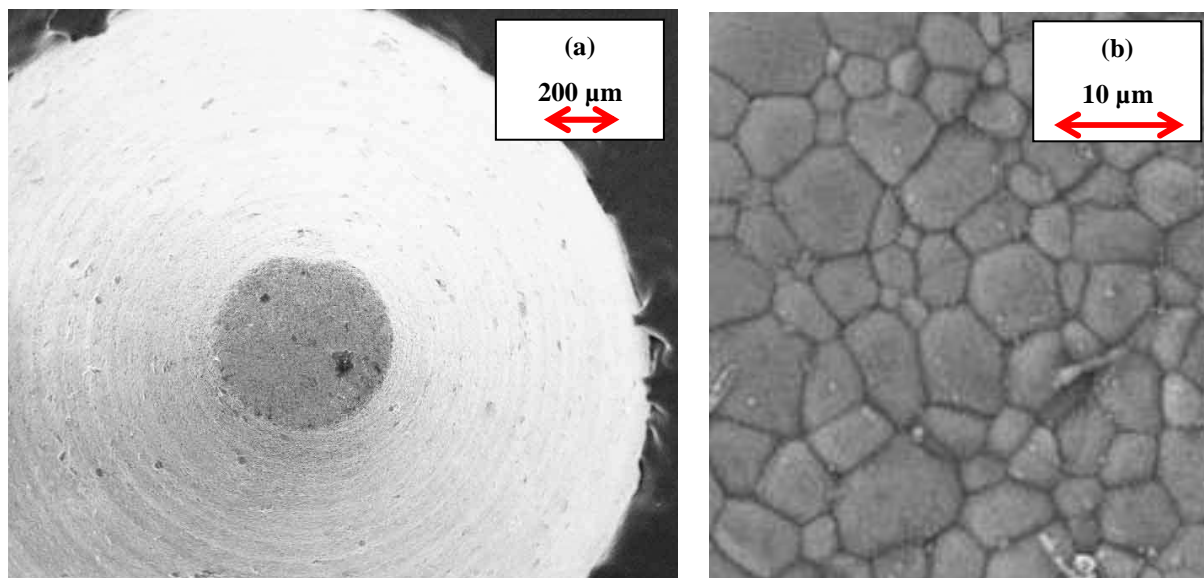


Figure III- 46 : micrographies MEB (LEO S440) de la pointe CeLSCM 10 P1 : (a) grossissement x 50 et (b) grossissement x 2000.

Tableau III- 18 : rayons mesurés à partir de micrographies MEB et rayons calculés avec la formule de Newman.

Pointe	Rayon mesuré / μm	Rayon calculé / μm
CeLSCM 10 P1	236 à 240	22
CeLSCM 25 P1	229 à 240	17
LSCM P1	186	28
CeSCM 50*	211 à 214	32

* ce matériau est traité au chapitre suivant.

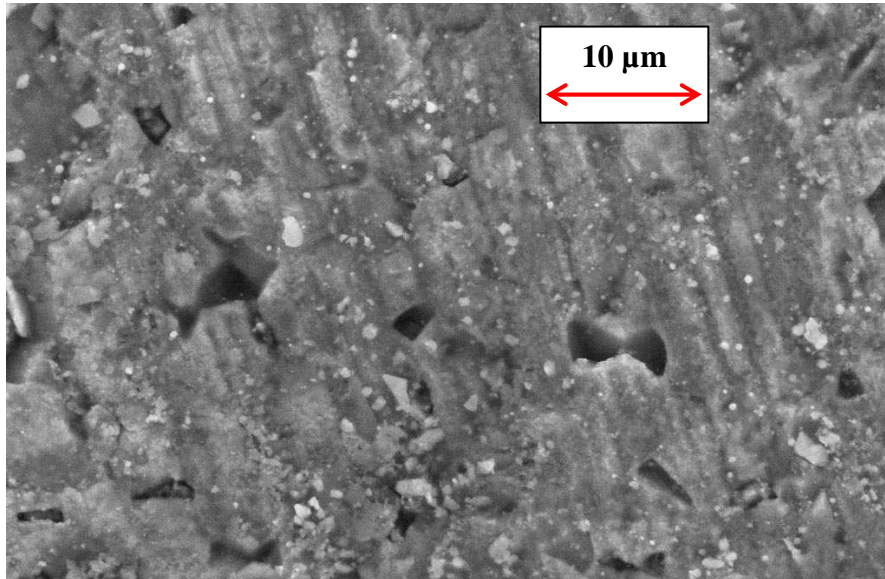


Figure III- 47 : micrographie MEB (LEO S440) de la zone de contact électrode/électrolyte pour la pointe CeLSCM 10 P1. Grossissement x 2000.

VI.3.2 Normalisation

Afin de pouvoir comparer les propriétés d'électrodes de géométries différentes, les résultats ont dû être normalisés. Plusieurs normalisations géométriques sont possibles selon les propriétés de conduction du matériau d'électrode [47].

Si le matériau d'électrode est uniquement conducteur électronique (cas d'un métal), la réaction se produit principalement dans la zone de contact triple qui correspond au périmètre de la surface de contact électrode/électrolyte (Figure III- 48). L'existence d'une contribution ionique à la conductivité totale du matériau permet une extension géométrique de la zone réactionnelle qui entraîne une diminution de la résistance de polarisation. Dans le cas de LSM, cette extension est de l'ordre du micromètre. En présence d'une conductivité ionique non négligeable (cas d'un conducteur mixte), la résistance de polarisation est inversement proportionnelle à l'aire de la surface de contact électrode/électrolyte. Pour les solutions solides à base de LSCM, la contribution ionique est négligeable sous air [38] mais elle ne l'est plus sous atmosphère réductrice [53]. Cependant, ce critère n'est pas suffisant pour statuer sur la normalisation envisageable dans le cas d'une électrode ponctuelle de dimensions macroscopiques. Pour un grain de matériau d'électrode de diamètre de l'ordre du micromètre, le volume actif du grain dépend également du rapport de la conductivité électronique à la conductivité ionique du matériau [54]. Une représentation schématique est donnée sur la Figure III- 49. L'existence d'une contribution ionique à la conductivité totale permet

d'envisager une proportionnalité entre la résistance de polarisation et l'aire de la surface de contact électrode/électrolyte (cas (b) et (c) sur la Figure III- 49). Mais cette extension géométrique suppose un transport de matière volumique dans le matériau d'électrode. Afin d'envisager l'utilisation de cette approche pour les électrodes ponctuelles étudiées, la longueur spécifique $L_D = \frac{D^*}{k^*}$ (où D^* et k^* représentent respectivement le coefficient de diffusion de l'oxygène dans le matériau considéré et le coefficient d'échange surfacique de l'oxygène pour le matériau considéré) a été calculée pour LSM et LSCM (Tableau III- 19). Pour une épaisseur de matériau supérieure à L_D , le processus de diffusion volumique est limitant et pour une épaisseur inférieure à L_D la limitation provient de l'échange surfacique. Dans le cas d'une pointe de LSM, il n'est pas possible d'envisager une normalisation par unité de surface. Par contre, dans le cas de LSCM sous atmosphère réductrice, le transport volumique de l'oxygène ne devient limitant que pour une distance typiquement supérieure à 1 mm à 900 °C. Dans ces conditions, le volume actif de l'électrode ponctuelle correspond au cas (b) de la Figure III- 49. Les valeurs des résistances série et de polarisation ont donc été normalisées par unité de surface de contact électrode/électrolyte.

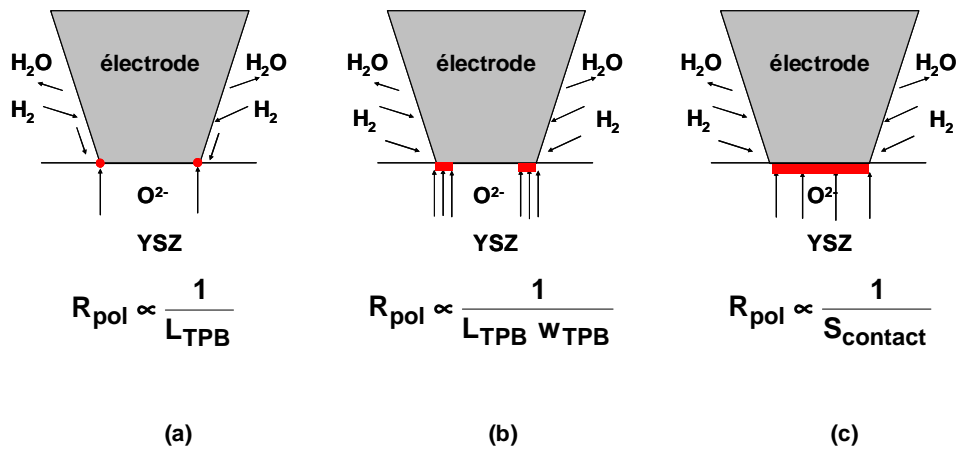


Figure III- 48 : normalisation géométrique différents cas de normalisation pour (a) un conducteur électronique, (b) une conductivité ionique est faible et (c) un conducteur mixte (c). R_{pol} désigne la résistance de polarisation de l'électrode, L_{TPB} le périmètre de la zone de contact triple, w_{TPB} l'extension géométrique de la zone de contact triple et $S_{contact}$ l'aire de la surface de contact électrode/électrolyte.

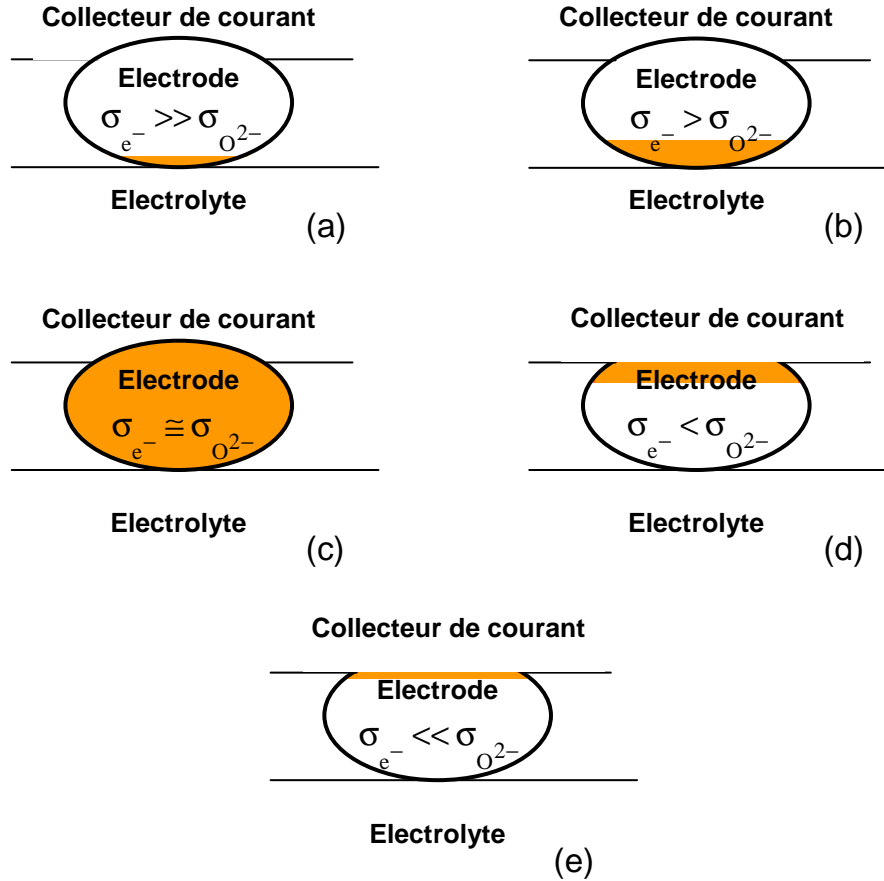


Figure III- 49 : représentation schématique du volume actif d'un grain de matériau d'électrode en fonction des contributions électronique et ionique à la conductivité totale du matériau.

Tableau III- 19 : valeurs de D^* , k^* à 900°C de la littérature et L_D calculées.

Matériau	Atmosphère	$D^* / \text{cm}^2.\text{s}^{-1}$	$k^* / \text{cm}.\text{s}^{-1}$	$L_D / \mu\text{m}$	Réf.
LSCM	$^{18}\text{O}_2$	$1,0 \times 10^{-10}$	$9,7 \times 10^{-9}$	103	[53]
	$\text{H}_2^{18}\text{O}-10\% \text{H}_2-\text{N}_2$	$1,3 \times 10^{-8}$	$9,2 \times 10^{-8}$	1413	
$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_{3+\delta}$	$^{18}\text{O}_2$	$3,2 \times 10^{-13}$	$1,0 \times 10^{-8}$	0,3	[55]

VII Caractérisations en régimes stationnaire et dynamique périodique

Les caractérisations électrochimiques ont été entreprises entre 800 et 900 °C par voltampérométrie et spectroscopie d'impédance complexe. La vitesse de balayage en potentiel a été modifiée (1, 10, 50 et 100 mV.s⁻¹) afin de déterminer son influence sur les comportements décrits. Son amplitude a été finalement choisie égale à 1 mV.s⁻¹ afin d'être sûr d'obtenir la stationnarité de la réponse des systèmes étudiés. De même, l'amplitude du signal alternatif utilisé pour les mesures en régime dynamique a été modifiée afin de déterminer les conditions permettant d'atteindre les conditions de linéarité des comportements électrochimiques décrits. Cette amplitude a été comprise entre 10 et 50 mV selon les conditions expérimentales. Les mesures de spectroscopie d'impédance complexe entreprises à l'équilibre ont permis de montrer que le passage d'un courant continu dans les matériaux d'électrode améliorerait de façon réversible leurs comportements anodiques. Les caractérisations ont donc toujours été entreprises après retour aux valeurs initiales des impédances mesurées.

VII.1 Influence de la géométrie

Les premières caractérisations effectuées dans le cadre de ces travaux de thèse ont été effectués sur des électrodes ponctuelles de géométrie de type L pour les composés LSCM, CeLSCM 10 et CeLSCM 37,5. La Figure III- 50 présente les caractéristiques stationnaires de ces composés à 900 °C sous H₂- 3 % H₂O. Les résultats obtenus montrent que la substitution du lanthane par le cérium dans LSCM permet d'améliorer le comportement anodique. Pour une surtension anodique égale à 0,4 V, la densité de courant obtenue est respectivement égale à 0,610, 0,760 et 0,986 A.cm⁻² à 900 °C pour les composés LSCM, CeLSCM 10 et CeLSCM 37,5. Ces valeurs sont comparables, voire supérieures, à celles reportées dans la littérature pour des anodes poreuses de grande surface à base de LSCM [38,56]. L'amélioration observée peut être reliée à la présence de cations cérium en site A. En effet, les propriétés catalytiques de la cérine (pure ou dopée) vis-à-vis de l'oxydation de combustibles (hydrocarbures et hydrogène) sont reconnues [14,18,57,58,59]. Comme les conductivités totales des composés étudiés sont similaires dans les conditions choisies (Figure III- 36), l'amélioration observée ne peut être reliée directement au transport du courant dans le volume du matériau.

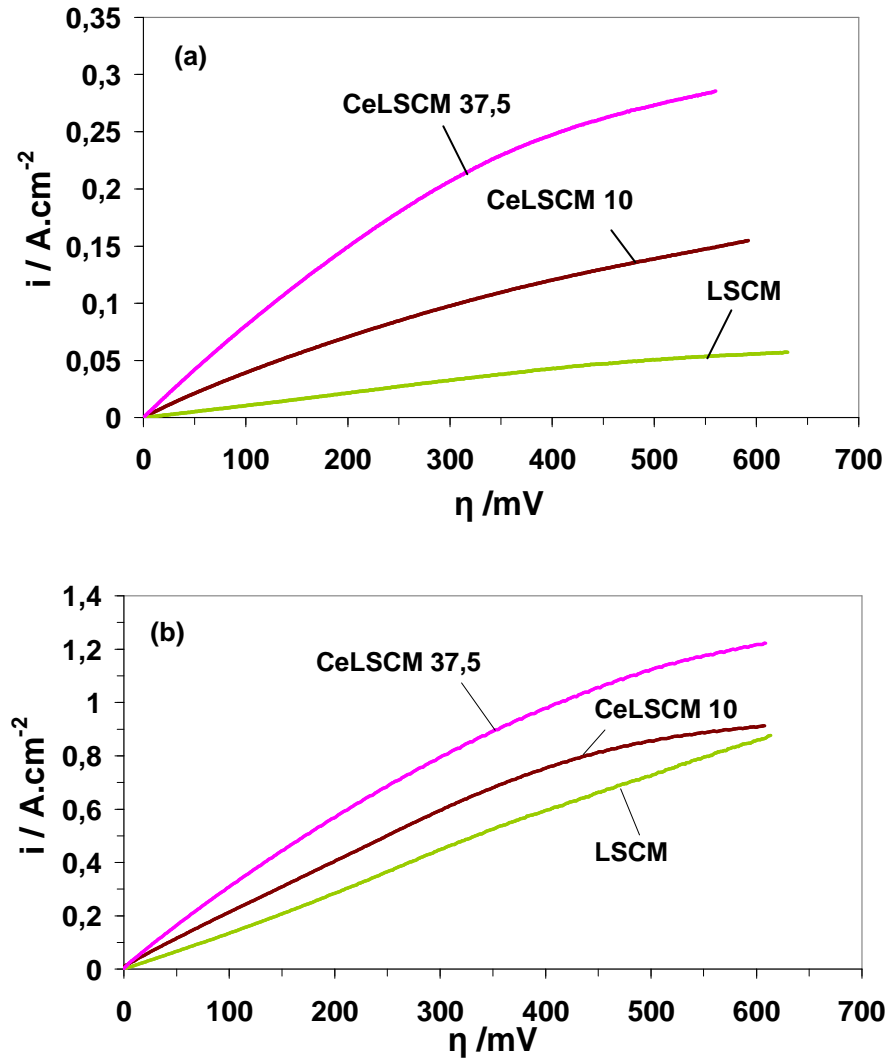


Figure III- 50 : caractéristiques stationnaires sous H_2 -3 % H_2O de CeLSCM 37,5, CeLSCM 10 et LSCM à 800 °C (a) et 900 °C (b) (géométrie de type L).

A l'équilibre ($\eta = 0$), les caractéristiques d'électrode pour les trois composés étudiés sont constituées de trois contributions élémentaires (Figure III- 51 et Figure III- 52) référencées respectivement HF (haute fréquence), MF (moyenne fréquence) et BF (basse fréquence) selon l'intervalle de fréquences dans lequel chacune est décrite expérimentalement. Selon la morphologie d'une électrode à base de LSCM (matériau pur ou sous forme de composite) le nombre de contributions élémentaires varie entre deux et trois [60,61,62,63]. Les valeurs des paramètres électriques correspondants aux conditions des Figure III- 51 et Figure III- 52 sont reportées dans les Tableau III- 20 et Tableau III- 21. Chacune des composantes résistives est activée thermiquement et les valeurs des énergies d'activation déduites des diagrammes d'Arrhenius correspondants (non présentés ici) sont reportées dans

le Tableau III- 22. Dans la gamme de températures expérimentales, les valeurs de la résistance de polarisation déterminées pour le composé CeLSCM 37,5 sont parfaitement compatibles avec une application comme matériau d'anode pour SOFC (Figure III- 52).

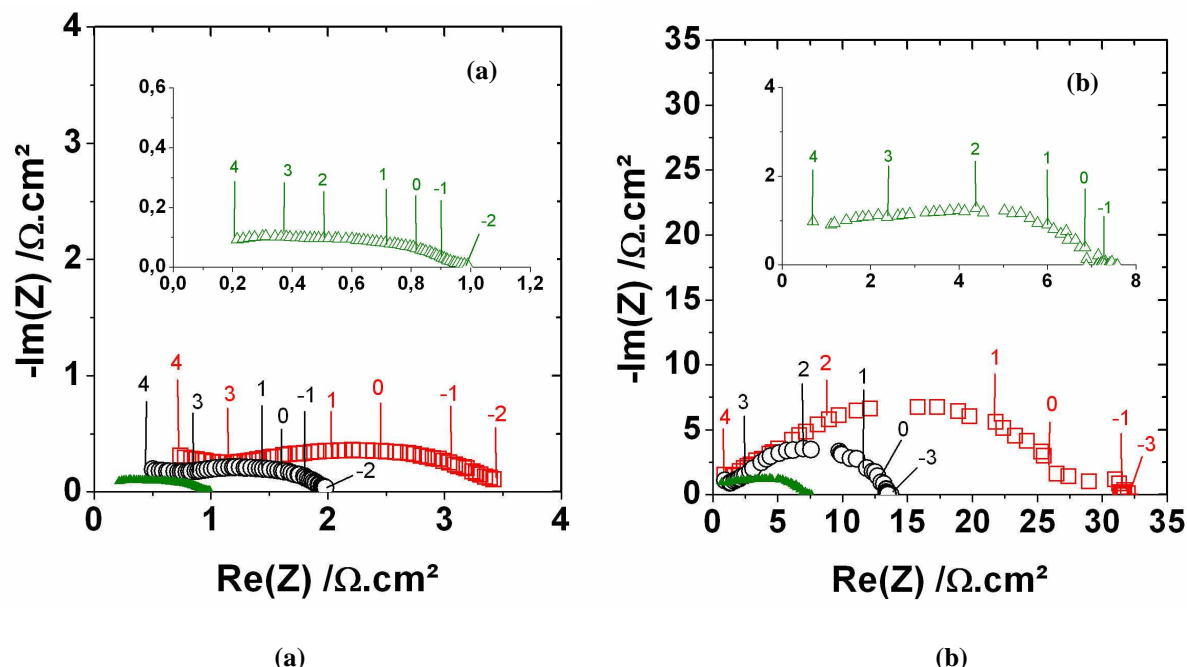


Figure III- 51 : caractéristiques d'électrode de LSCM à l'équilibre, sous H_2 -3 % H_2O , pour une géométrie de type L (a) et une géométrie de type P (b) à 800 °C (\square), à 850 °C (\circ) et à 900 °C (Δ).

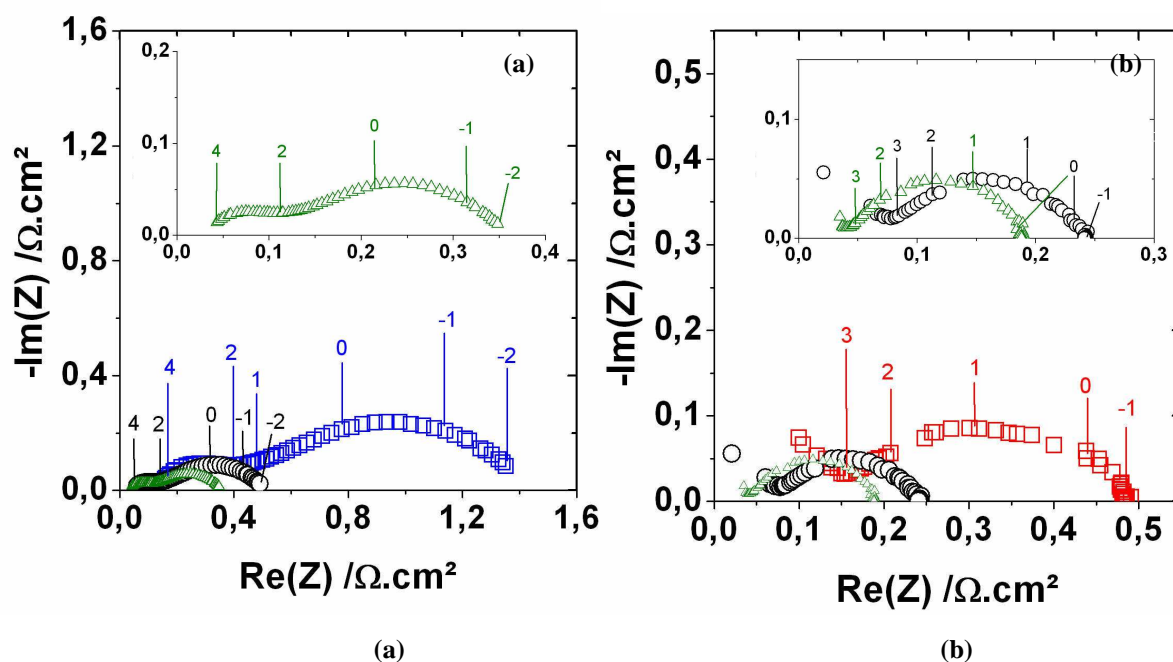


Figure III- 52 : caractéristiques d'électrode de CeLSCM 37,5 à l'équilibre, sous H_2 -3 % H_2O , pour une géométrie de type L (a) et une géométrie de type P (b) à 800 °C (\square), à 850 °C (\circ) et à 900 °C (Δ).

Effet du cérium sur les caractéristiques du matériau d'électrode LSCM

Tableau III- 20 : paramètres des contributions élémentaires de la caractéristique d'électrode de LSCM à l'équilibre sous H₂-3 % H₂O pour deux géométries d'électrode ponctuelle.

Pointe		LSCM (L)			LSCM (P)		
Température		800 °C	850 °C	900 °C	800 °C	850 °C	900 °C
HF	R / $\Omega \cdot \text{cm}^2$	1,39	0,61	0,56	3,8	1,8	1,5
	C / $\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$2,3 \cdot 10^{-5}$	$1,9 \cdot 10^{-5}$	$1,7 \cdot 10^{-5}$
	f° / Hz	8772	19147	2462	1801	4775	6343
MF	R / $\Omega \cdot \text{cm}^2$	1,47	0,79	0,05	23,3	13,1	7,6
	C / $\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$3,7 \cdot 10^{-3}$	$5,9 \cdot 10^{-2}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$
	f° / Hz	8	55	55	40	84	152
BF	R / $\Omega \cdot \text{cm}^2$	0,54	0,50	0,29			
	C / $\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$	1,4	0,37	0,23			
	f° / Hz	0,21	0,87	2,37			

Tableau III- 21 : paramètres des contributions élémentaires de la caractéristique d'électrode de CeLSCM 37,5 à l'équilibre sous H₂-3 % H₂O pour deux géométries d'électrode ponctuelle.

Pointe		CeLSCM 37,5 (L)			CeLSCM 37,5 (P)		
Température		800 °C	850 °C	900 °C	800 °C	850 °C	900 °C
HF	R / $\Omega \cdot \text{cm}^2$	0,2	0,06	0,05	0,05	0,02	0,01
	C / $\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$	$7,5 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$2,3 \cdot 10^{-3}$	$2,9 \cdot 10^{-3}$	$4,5 \cdot 10^{-3}$
	f° / Hz	1062	1800	1953	1995	2714	3508
MF	R / $\Omega \cdot \text{cm}^2$	0,2	0,07	0,06	0,3	0,2	0,1
	C / $\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$	0,030	0,040	0,025	0,043	0,040	0,043
	f° / Hz	26	54	111	11	21	29
BF	R / $\Omega \cdot \text{cm}^2$	0,87	0,33	0,22			
	C / $\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$	0,73	1,2	1,4			
	f° / Hz	0,25	0,39	0,52			

Tableau III- 22 : énergies d'activation des résistances des contributions élémentaires de la caractéristique d'électrode à l'équilibre sous H₂-3 % H₂O (géométrie de type L).

Pointe	LSCM	CeLSCM 10	CeLSCM 37,5
$E_a(R_{HF}) / \text{eV}$	1,71	1,29	0,63
$E_a(R_{MF}) / \text{eV}$	2,61	2,72	1,60
$E_a(R_{BF}) / \text{eV}$	1,68	1,39	1,51

Sans chercher à préciser les origines respectives des différentes contributions décrites, il est important de remarquer que les valeurs d'énergie d'activation comprises entre 1,29 et 1,71 eV sont compatibles avec celles déterminées pour des anodes à base de LSCM [60,64]. Des valeurs comprises entre 0,5 et 1,1 eV ont été déterminées pour des anodes à base de $\text{Ce}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ [65], en relatif accord avec celle obtenue pour la contribution haute fréquence de la caractéristique d'électrode de CeLSCM 37,5. Les valeurs les plus élevées (2,61 et 2,72 eV) sont surprenantes mais sont de l'ordre de grandeur de celles déterminées pour le processus de diffusion de l'oxygène (à partir de mesures SIMS) pour des oxydes de structure pérovskite [53].

Schouler [66] a montré que le diagramme d'Arrhenius des fréquences de relaxation constitue une sorte de signature d'identification des phénomènes décrits dans un diagramme d'impédance. Cette propriété intéressante résulte du fait que la fréquence de relaxation d'un phénomène ne dépend pas des caractéristiques géométriques de l'assemblage considéré. Généralement, les fréquences de relaxation se situent soit sur des droites, soit à l'intérieur de fuseaux. Ce type de diagramme permet d'identifier simplement une contribution décrite dans un diagramme expérimental à une température unique. Comme le montrent les résultats de la Figure III- 53, il est possible de définir trois types de réponse spécifique, quelle que soit la composition du matériau d'électrode.

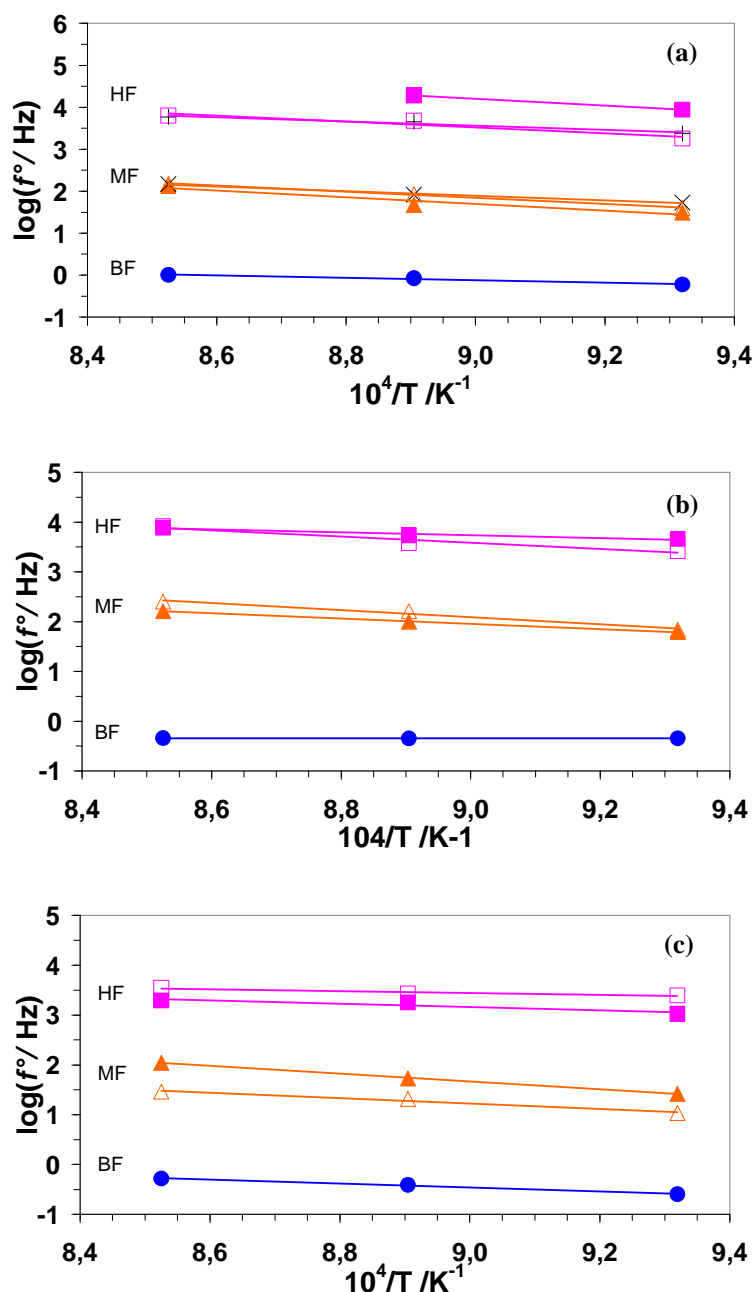


Figure III- 53 : diagramme d'Arrhenius des fréquences de relaxation des contributions élémentaires de la caractéristique d'électrode de (a) LSCM, (b) CeLSCM 10 et (c) CeLSCM 37,5 à l'équilibre sous H_2 -3 % H_2O (symboles pleins : géométrie de type L, symboles ouverts : géométrie de type P).

Bien que l'activité électrocatalytique augmente avec la teneur en cérium, cette augmentation s'accompagne d'une limitation de la cinétique réactionnelle aux plus forts courants atteints (Figure III- 50). Dans le cas du composé LSCM, aucune limitation n'est clairement observée mais aucune activation de la réaction n'a été détectée non plus. En effet, la résistance de polarisation augmente avec la valeur de la surtension anodique. L'existence

d'une telle limitation a déjà été mise en évidence pour des anodes de LSCM poreuses sous hydrogène sec [56]. L'origine du courant limite observé alors n'a pas été précisée mais l'imprégnation du matériau d'électrode par du cuivre métallique permet de supprimer cette limitation. En présence d'un mélange H_2-H_2O , Kharton et al. [38] ont observé un courant limite dans le cas du composé $(La_{0,75}Sr_{0,25})_{0,95}Cr_{0,5}Mn_{0,5}O_3$ pour des surtensions anodiques jusqu'à 0,4 V et l'ont relié à une limitation par l'adsorption de l'hydrogène. L'origine d'une limitation de la cinétique réactionnelle d'un matériau d'anode pour SOFC dépend de la morphologie de l'électrode (électrode poreuse, ponctuelle ou de géométrie contrôlée). Différentes théories ont été proposées [67] incluant les processus de transfert de charges, d'adsorption, de désorption et de catalyse de la vapeur d'eau. L'existence d'un courant limite peut être reliée à une limitation de la cinétique réactionnelle par les processus de transport des réactifs ou des produits de la réaction, comme par exemple, la diffusion surfacique d'espèces adsorbées ou la diffusion en phase gazeuse [68,69]. Le couplage entre un processus de diffusion surfacique et une étape d'adsorption peut également être envisagée [70]. Les deux processus de diffusion cités sont généralement décrits aux plus basses fréquences atteintes [71]. Afin de déterminer l'éventuelle implication d'un tel phénomène dans les processus décrits, des mesures de spectroscopie d'impédance complexe à l'équilibre et de voltampérométrie ont été entreprises en fonction du débit de la phase gazeuse. Une caractérisation électrique a été également effectuée en fonction de la teneur en vapeur d'eau dans la phase gazeuse. Des exemples de résultats obtenus dans ces conditions pour le composé CeLSCM 37,5 sont présentés sur les figures III-54 à III-56. Afin de ne pas prendre en compte l'influence éventuelle de ces paramètres expérimentaux sur la valeur de la résistance, les graphes expérimentaux n'ont pas été normalisés par unité de surface de contact de l'électrode ponctuelle.

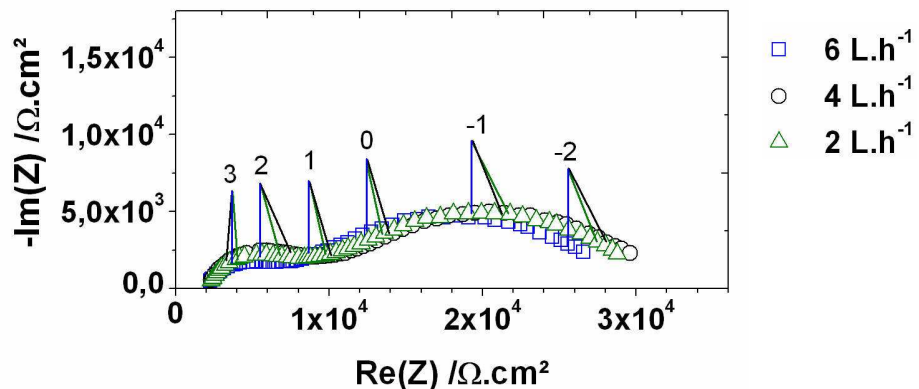


Figure III- 54 : caractéristiques d'électrode de CeLSCM 37,5 à l'équilibre sous H_2 -3 % H_2O à 800 °C (géométrie de type L).

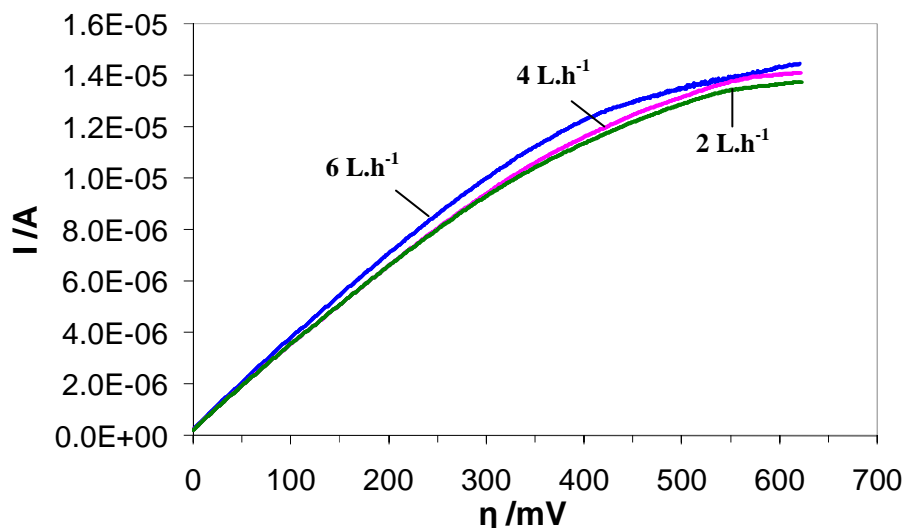


Figure III-55 : caractéristiques stationnaires de CeLSCM 37,5 sous H_2 -3 % H_2O à 800 °C.

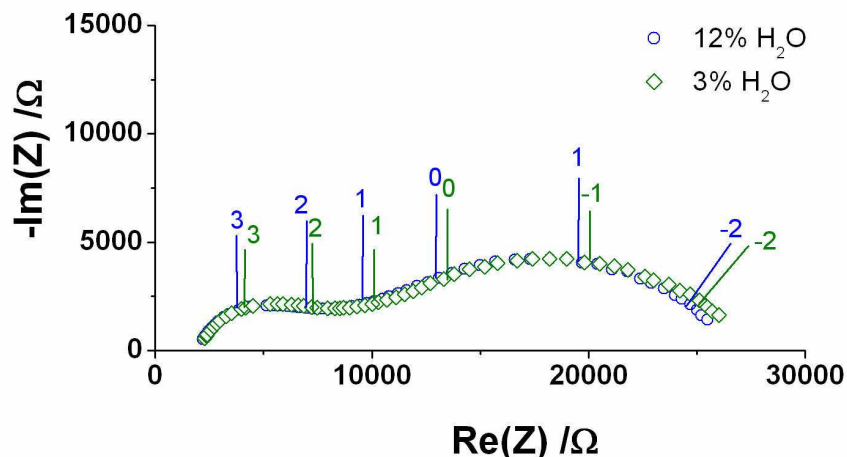


Figure III-56 : caractéristiques d'électrode de CeLSCM 37,5 à l'équilibre sous H_2 - H_2O à 800 °C (géométrie de type P).

Comme le montrent les résultats des figures III-54 et III-55, le débit gazeux ne modifie pas de façon significative le comportement électrochimique du matériau d'anode à l'équilibre et sous courant. Il en est de même lorsque la pression partielle de vapeur d'eau dans la phase gazeuse varie (Figure III-56). Dans ces conditions, aucune contribution de la caractéristique d'électrode ne peut être reliée à un processus de diffusion en phase gazeuse [72]. Un autre argument en faveur de cette interprétation repose sur l'activation thermique des différentes contributions résistives (Tableau III-22), en opposition avec ce qui est attendu pour un processus en phase gazeuse [73]. Les résultats obtenus ici ne sont pas en désaccord avec l'intervention d'un processus de diffusion surfacique si le transport de matière en phase gazeuse n'est pas limitant [67]. Seulement, les valeurs d'énergie d'activation associées à la

diffusion surfacique des différentes espèces susceptibles d'être présentes au cours de la réaction d'oxydation sont inférieures [54] à celles obtenues expérimentalement (Tableau III-22). La diffusion surfacique d'espèces adsorbées à la surface d'un conducteur mixte peut être considérée comme limitante si un processus d'adsorption l'est également [54].

Afin de vérifier cette hypothèse, des caractérisations similaires ont été entreprises pour les composés LSCM, CeLSCM 10 et CeLSCM 37,5 en utilisant des électrodes ponctuelles de hauteur inférieure à celles précédemment caractérisées (géométrie de type P). Les caractéristiques stationnaires obtenues pour cette géométrie sont présentées sur la figure III-57.

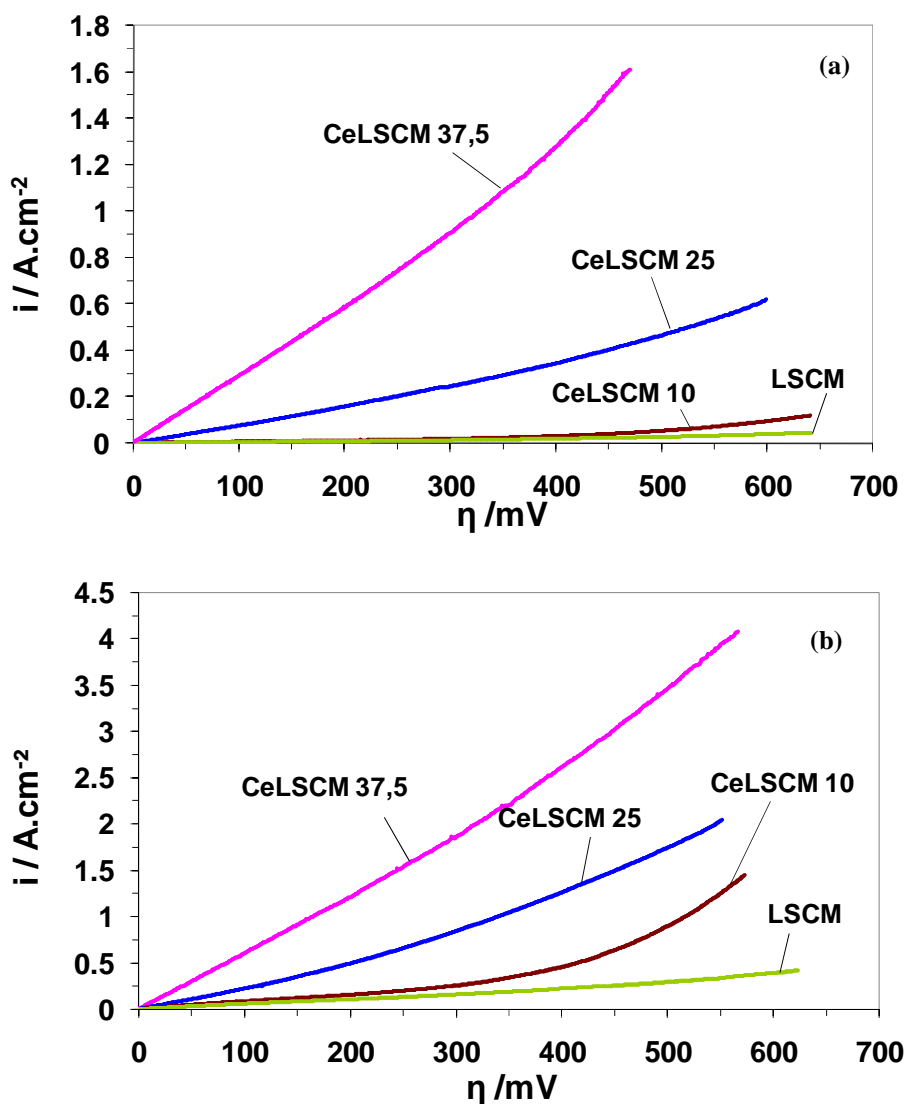


Figure III-57 : caractéristiques stationnaires à (a) 800 °C et (b) 900 °C sous H_2 - 3 % H_2O (géométrie de type P).

La réduction de la hauteur de l'électrode ponctuelle se traduit par l'absence de toute limitation de la cinétique réactionnelle. L'évolution du comportement anodique en fonction de la teneur en cérium est conservée. A 800 °C, la densité de courant correspondant à une surtension anodique de 0,4 V est respectivement égale à 0,02, 0,03, 0,34 et 1,28 A.cm⁻² pour LSCM, CeLSCM 10, CeLSCM 25 et CeLSCM 37,5. La comparaison des caractéristiques d'électrode obtenues pour les deux géométries d'électrode (Figures III-51 et II-52) permet de constater que c'est la contribution basse fréquence qui n'est plus observée dans le cas d'une électrode ponctuelle de géométrie de type P. Cette absence ne modifie pas la distribution en fréquence de la caractéristique d'électrode (Tableaux III-20 et III-21). Compte tenu de l'extension géométrique limitée de la zone réactionnelle dans le volume du matériau d'électrode (paragraphe VI.3.2), l'intervention d'un processus de diffusion surfacique depuis des sites inactifs (à cause d'une distance de diffusion ionique dans le matériau trop élevée) vers la surface active de l'électrode de hauteur importante est alors envisageable dans les conditions expérimentales choisies.

VII.2 Influence de la composition

Les caractérisations entreprises en fonction de la teneur en cérium pour une géométrie de type p ont été complétées par l'étude du comportement d'une électrode ponctuelle de CeLSCM 25 (Figure III-57). La répétabilité des résultats issus des mesures de spectroscopie d'impédance complexe a été évaluée en caractérisant deux électrodes ponctuelles à base de LSCM (géométrie de type P) sous H₂-3 % H₂O à 800 et 850 °C. Les valeurs des paramètres électriques correspondants aux deux contributions élémentaires des caractéristiques d'électrode sont reportées dans le tableau III-23. Il est important de noter que les valeurs des capacitances et des fréquences de relaxation sont très proches pour une contribution donnée. Ce résultat indique qu'il est non seulement possible d'identifier un processus à l'aide de sa fréquence de relaxation, mais également à l'aide de la capacitance associée. Il apparaît que la dispersion expérimentale sur les valeurs des résistances est plus élevée. La variation d'une résistance, quelle qu'elle soit, de plus d'un facteur 2 peut être tout de même considérée comme significative. De plus, les résistances obtenues varient dans le même rapport à une température donnée, ce rapport quantifiant la contribution de la réponse moyenne fréquence à celle de la réponse haute fréquence. A ce stade, la normalisation des résistances n'est pas remise en cause mais son application semble être influencée par la qualité et le nombre de contacts intimes à l'interface électrode/électrolyte.

Tableau III-23 : paramètres des contributions élémentaires de la caractéristique d'électrode de LSCM à l'équilibre sous H₂-3 % H₂O (géométrie de type P).

Pointe		LSCM (P1)		LSCM (P2)	
Température		800 °C	850 °C	800°C	850°C
HF	R / $\Omega \cdot \text{cm}^2$	3,2	1,4	3,8	1,8
	C / $\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$	$3,2 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$2,3 \cdot 10^{-5}$	$1,9 \cdot 10^{-5}$
	f° / Hz	2388	4555	1801	4775
MF	R / $\Omega \cdot \text{cm}^2$	11,7	8,4	23,3	13,1
	C / $\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$2,2 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$
	f° / Hz	54	83	40	84

VII.2.1 Mesures à l'équilibre

Quelle que soit la géométrie de l'électrode ponctuelle, l'amélioration des performances anodiques par rapport au composé LSCM est d'autant plus importante que la teneur en cérium sur le site A est élevée (Figures III-57 et III-58). Compte tenu de l'activation de la réaction d'oxydation de l'hydrogène dans les conditions expérimentales choisies, la résistance de polarisation déterminée à l'équilibre est également une fonction décroissante de la teneur en cérium (Figure III-59). A 900 °C, la résistance de polarisation pour le composé LSCM est égale à $7,6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ alors que celle déterminée pour le composé CeLSCM 37,5 n'est que de $0,11 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Pour ces deux composés, l'amplitude de la résistance de polarisation est principalement due à la contribution moyenne fréquence. Pour les compositions intermédiaires, c'est la contribution haute fréquence qui présente la résistance la plus importante. Quelle que soit la température de mesure, les résistances des contributions haute et moyenne fréquence sont des fonctions décroissantes de la teneur en cérium (Figure III-59). Les phénomènes décrits dépendent donc de la valence des cations présents dans le matériau d'électrode. Les valeurs des énergies d'activation déterminées pour les différentes contributions résistives sont reportées dans le tableau III-24.

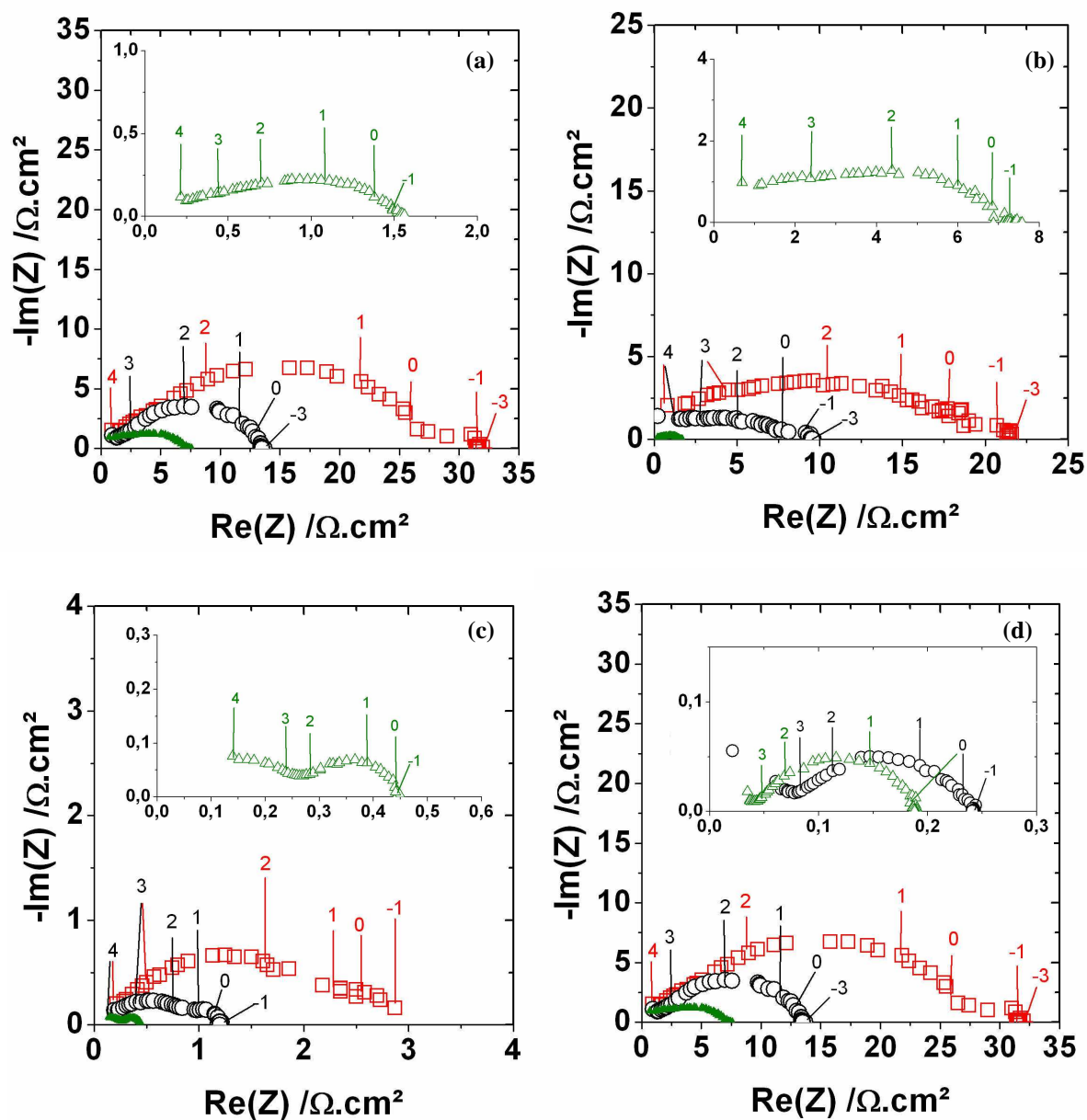


Figure III-58 : caractéristiques d'électrode à l'équilibre sous H_2-H_2O pour (a) LSCM, (b) CeLSCM 10, (c) CeLSCM 25 et (d) CeLSCM 37,5, à 800 °C (\square), à 850 °C (O) et à 900 °C (Δ). (géométrie de type P).

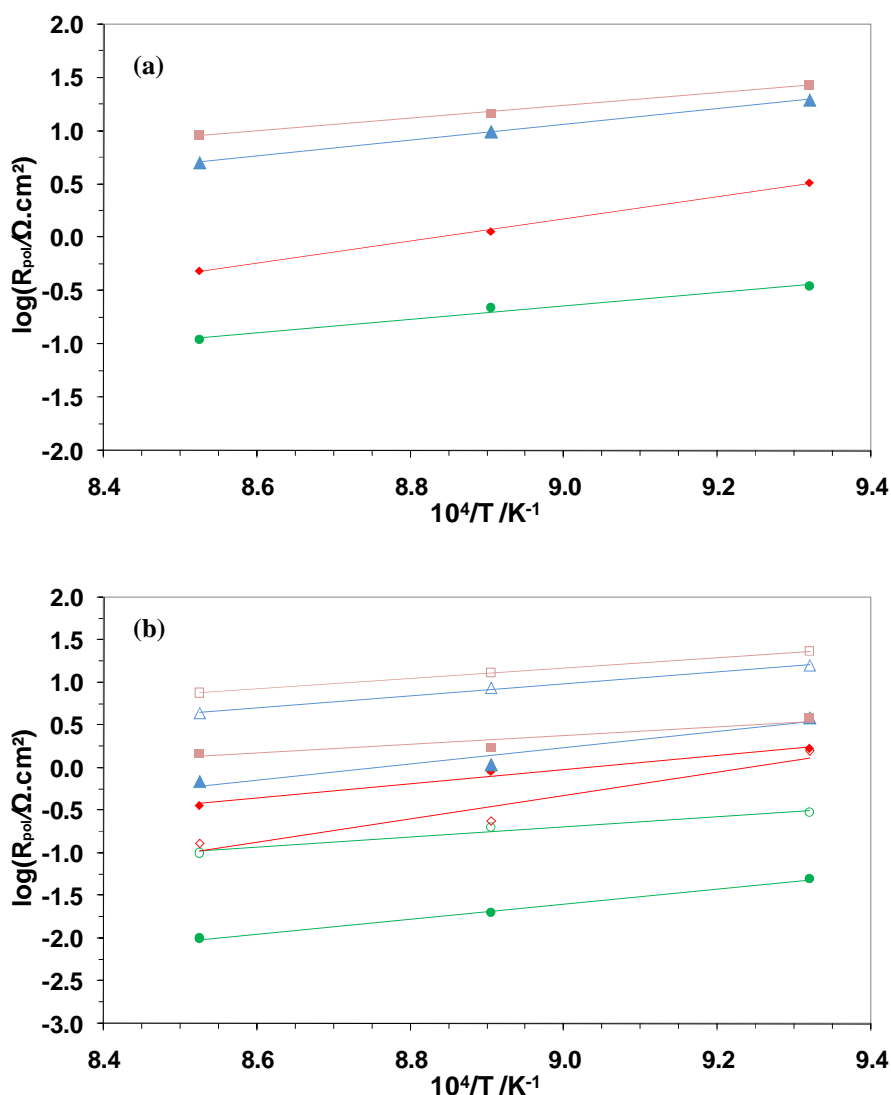


Figure III-59 : diagramme d'Arrhenius des résistances des contributions élémentaires (a) de la caractéristique d'électrode et (b) de la résistance de polarisation à l'équilibre sous H₂-3 % H₂O (géométrie de type P), pour LSCM (□), CeLSCM 10 (Δ), CeLSCM 25 (◇) et CeLSCM 37,5 (O). Dans le cas de la figure (b), les symboles fermés représentent les résistances de polarisation de la partie HF et les symboles ouverts les résistances de polarisation de la partie MF.

Tableau III-24 : énergies d'activation des résistances des contributions élémentaires de la caractéristique d'électrode à l'équilibre sous H₂-3 % H₂O (géométrie de type P).

Pointe	LSCM	CeLSCM 10	CeLSCM 25	CeLSCM 37,5
$E_a(R_{HF}) / \text{eV}$	1,02	1,84	1,67	1,75
$E_a(R_{MF}) / \text{eV}$	1,45	1,39	2,74	1,19
$E_a(R_{pol}) / \text{eV}$	1,38	1,46	2,07	1,25

Comme il l'a été mentionné pour les électrodes ponctuelles de géométrie de type L, les valeurs d'énergie d'activation sont en accord avec les données de la littérature pour la réaction d'oxydation d'un combustible sur des oxydes conducteurs mixtes. Cependant, l'origine de la valeur élevée pour la contribution moyenne fréquence du composé CeLSCM 25 reste à préciser. Pour la contribution haute fréquence de la caractéristique d'électrode d'oxydes à base de $\text{Ce}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ [65], l'énergie d'activation varie entre 0,81 et 1,12 eV entre 600 et 700 °C et cette réponse a été associée à un processus de transfert de charges ioniques à l'interface électrode/électrolyte. Pour une électrode de LSCM, Ruiz-Morales et al. [64] ont déterminé une énergie d'activation pour la résistance de polarisation égale à 0,84 eV sous H_2 - 5 % H_2O entre 850 et 950 °C. Dans le cas d'un composite LSCM/YSZ, l'énergie d'activation associée à un processus de transfert de charges ioniques a été trouvée égale à 1,49 eV entre 800 et 900 °C [60]. Pour le même type de processus à l'interface $\text{La}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{Ti}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3/\text{YSZ}$, l'énergie d'activation varie entre 0,9 et 1,5 eV pour des températures comprises entre 710 et 910 °C [74]. Pour des oxydes conducteurs mixtes utilisés comme anode pour SOFC, la contribution moyenne fréquence (correspondant à la réponse décrite aux plus basses fréquences atteintes pour les résultats de la littérature) a été reliée à un processus interfacial (adsorption d'hydrogène, désorption de vapeur d'eau ou échange d'oxygène). Les valeurs d'énergie d'activation correspondantes sont comprises entre 1,3 et 1,7 eV [60,74].

Comme le montrent les résultats de la figure III-60, il est possible de discerner trois groupes de réponse pour les composés étudiés. La contribution basse fréquence n'est observée que pour une géométrie de type L. Quelles que soient la composition du matériau et la géométrie de l'électrode ponctuelle, les origines respectives des différentes contributions sont similaires. Pour la gamme de températures choisie dans le cadre de ce travail, les capacitances associées aux contributions haute et moyenne fréquence varient peu avec la température (Figure III-61). Dans le cas de la contribution haute fréquence, ce comportement est en accord avec celui d'une capacité interfaciale de double couche associée à un processus de transfert de charges [75].

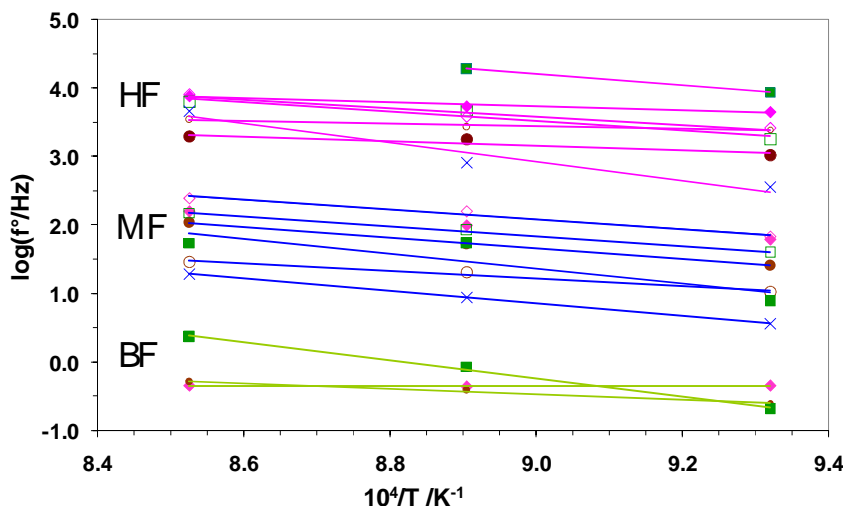


Figure III-60 : diagramme d'Arrhenius des fréquences de relaxation des contributions élémentaires de la caractéristique d'électrode à l'équilibre sous H_2 -3 % H_2O , pour LSCM (\square), CeLSCM 10 (\diamond), CeLSCM 25 (\times) et CeLSCM 37,5 (\circ). Les symboles pleins correspondent aux pointes de type L, et les symboles ouverts aux pointes de type P.

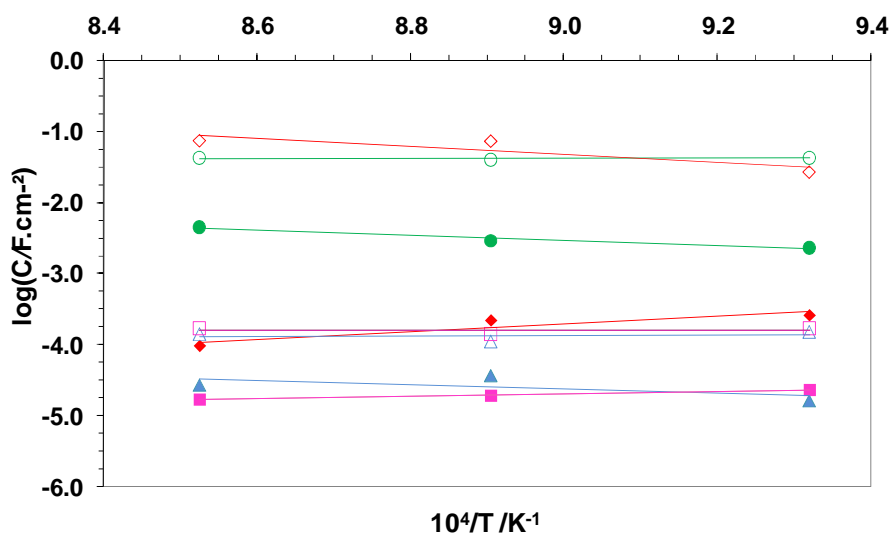


Figure III-61 : capacitances des contributions élémentaires de la caractéristique d'électrode à l'équilibre sous H_2 -3 % H_2O (géométrie de type P), pour LSCM (\square), CeLSCM 10 (Δ), CeLSCM 25 (\diamond) et CeLSCM 37,5 (\circ). Les symboles pleins correspondent aux pointes de type L, et les symboles ouverts aux pointes de type P.

Pour le composé LSCM, la capacitance de cette contribution est de l'ordre de 20 $mF.cm^{-2}$, valeur typique pour une capacité de double couche [76]. Dans ces conditions, la contribution haute fréquence peut être associée à un transfert d'espèces chargées à l'interface électrode/électrolyte. Du fait que les conductivités totales des composés étudiés sont très

proches sous H_2 -3 % H_2O (Figure III-36), l'existence d'une contribution résistive liée à l'interface collecteur de courant/électrode [56,75] différente selon la composition semble peu probable. En effet, pour une température et une atmosphère gazeuse données, la variation de plus d'un facteur 50 de la résistance correspondante ne peut être attendue. Comme l'indiquent van den Bossche et McIntosh [77], les sites réactionnels actifs sont associés aux cations manganèse [78]. Cependant, l'électronégativité des cations situés sur les sites A et B de la structure cristalline peut influencer les propriétés de transport de l'oxygène dans les oxydes de structure pérovskite et également leurs propriétés d'échange [79]. Un argument en faveur de cette approche repose sur la comparaison des performances d'électrodes à base de $\text{La}_{0,7}\text{A}_{0,3}\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$ (avec A = Ca, Sr et Ba) [63]. Pour des morphologies d'électrode relativement similaires, le comportement anodique est amélioré grâce à la substitution du lanthane par du calcium au lieu d'utiliser le strontium. L'activité catalytique de ce type d'oxyde dépendant de l'apport d'oxygène en surface de l'électrode [79], l'amélioration du transport de l'oxygène dans le volume du matériau doit permettre d'augmenter la cinétique d'oxydation. L'amélioration observée en présence de calcium peut être reliée à la diminution de la différence d'électronégativité entre les cations et l'oxygène. Selon l'échelle de Pauling, l'électronégativité est respectivement égale à 0,95 et 1,00 pour le strontium et le calcium. Cette diminution permet d'améliorer la mobilité de l'oxygène dans le volume du matériau [78]. Pour le composé $\text{Sr}_{0,7}\text{Ce}_{0,3}\text{Mn}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$, une augmentation du flux de perméabilité à l'oxygène a été observée à 900 °C par rapport au composé $\text{Sr}_{0,7}\text{Ce}_{0,3}\text{Mn}_{0,9}\text{Cr}_{0,1}\text{O}_3$ alors que l'écart à la stoechiométrie en oxygène est plus faible [80]. La substitution du manganèse ($\chi^2 = 1,55$) par le chrome ($\chi^2 = 1,66$) permet de diminuer la différence d'électronégativité avec l'oxygène ($\chi^2 = 3,44$).

Les paramètres électriques déduits de la contribution moyenne fréquence de la caractéristique d'électrode de LSCM indiquent que cette réponse est activée thermiquement (Figure III-59) et que le terme capacitif associé est de l'ordre de 15 à 25 mF.cm^{-2} (Figure III-61). En première approximation, la contribution moyenne fréquence pourrait être reliée à un phénomène d'adsorption/désorption à la surface de l'électrode [49,54]. Des capacitances de l'ordre de 10 mF.cm^{-2} ont été déterminées pour le processus d'adsorption de l'hydrogène sur des électrodes ponctuelles métalliques sous H_2 - H_2O entre 700 et 800 °C [81]. A ce stade, il est important de rappeler que la contribution moyenne fréquence ne peut être reliée à un transport de matière en phase gazeuse, quelle que soit la teneur en cérium, compte tenu de l'activation thermique de la résistance correspondante (Tableau III-24). La substitution du lanthane par le

cérium entraîne une augmentation importante de la capacitance associée à la contribution moyenne fréquence (Figures III-61). Des valeurs aussi importantes ne peuvent être attribuées uniquement à des contributions interfaciales. Une contribution volumique est donc nécessaire. Deux processus volumiques ont été principalement identifiés pour expliquer des valeurs de capacitances aussi élevées. Le premier est relié à la variation de la composition chimique du matériau d'électrode sous polarisation. Le terme capacitif associé est appelé capacitance chimique et est généralement observé dans les conducteurs mixtes [81]. Ce type de contribution a été mis en évidence pour des électrodes minces ($1,5\text{ }\mu\text{m}$ d'épaisseur) à base de $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CrO}_3$ pour lesquelles des capacitances comprises entre $0,01$ et 1 F.cm^{-2} ont été déterminées [82], valeurs en accord avec celles déterminées expérimentalement (Figure III-61). Ces valeurs proviennent de modifications de la stoechiométrie en oxygène lorsque le potentiel du matériau varie sous courant. Dans ce travail, les composés à base de LSCM sont considérés comme des conducteurs mixtes dans les conditions de fonctionnement d'une anode pour SOFC et le processus d'échange de l'oxygène à la surface de l'électrode peut entraîner des valeurs élevées de capacitance. Dans ces conditions, la résistance correspondante doit être reliée à la réaction d'échange à la surface et à la diffusion volumique de l'oxygène qui sont tous les deux des processus activés thermiquement. Cette hypothèse est en accord avec les résultats expérimentaux. La limitation de la réaction d'oxydation du méthane par la diffusion des lacunes d'oxygène dans le volume de LSCM a été suggérée pour des électrodes composites LSCM/YSZ [60]. Le second processus qui peut correspondre à des valeurs de capacitance pouvant atteindre 1 F.cm^{-2} est relié à la modification de la composition de la phase gazeuse au voisinage de l'électrode sous courant [83]. Ce processus a été observé pour des cermet Ni-YSZ sous H_2 -3 % H_2O à $1000\text{ }^\circ\text{C}$ pour une configuration de mesure à trois électrodes. Mais, aucune activation thermique de ce processus n'est attendue [83], ce qui est en contradiction avec les résultats expérimentaux.

L'existence d'un contrôle mixte par un processus d'adsorption à la surface du matériau d'électrode et un phénomène de diffusion dans le volume de ce matériau est en accord avec l'approche proposée par Wan et al. [84]. Ce type de couplage ne doit pas nécessairement entraîner l'existence de deux réponses spécifiques dans la caractéristique d'électrode puisque l'apport d'oxygène à la surface du matériau depuis son volume va permettre d'oxyder les cations manganèse initialement réduits lors de l'oxydation de l'hydrogène. La diminution de la résistance de la contribution haute fréquence indique que le transport ionique est favorisé par la substitution du lanthane par le cérium. Cette substitution entraîne également une diminution du degré d'oxydation moyen du manganèse (paragraphe V), ce qui va permettre

d'augmenter la cinétique de sorption de l'hydrogène à la surface du matériau [84]. La variation de la capacitance associée à la contribution moyenne fréquence (Figure III-61) suggère que la capacité globale correspondante évolue avec le taux de cérium. Dans ces conditions, la résistance associée à cette contribution ne peut que décroître lorsque le lanthane est substitué par le cérium.

VII.2.2 Influence de la polarisation

La figure III-62 présente les caractéristiques d'électrodes de différents composés en fonction de la polarisation anodique à 850 °C. En accord avec les mesures voltampérométriques (Figure III-57), la résistance de polarisation est une fonction décroissante de la polarisation anodique. Il en est de même pour les différentes contributions résistives (Figure III-62). L'augmentation de la surtension anodique correspond à une augmentation de la pression partielle d'oxygène qui doit favoriser le transport ionique dans le volume de l'électrode. La diminution de l'amplitude des deux contributions décrites peut donc être attendue.

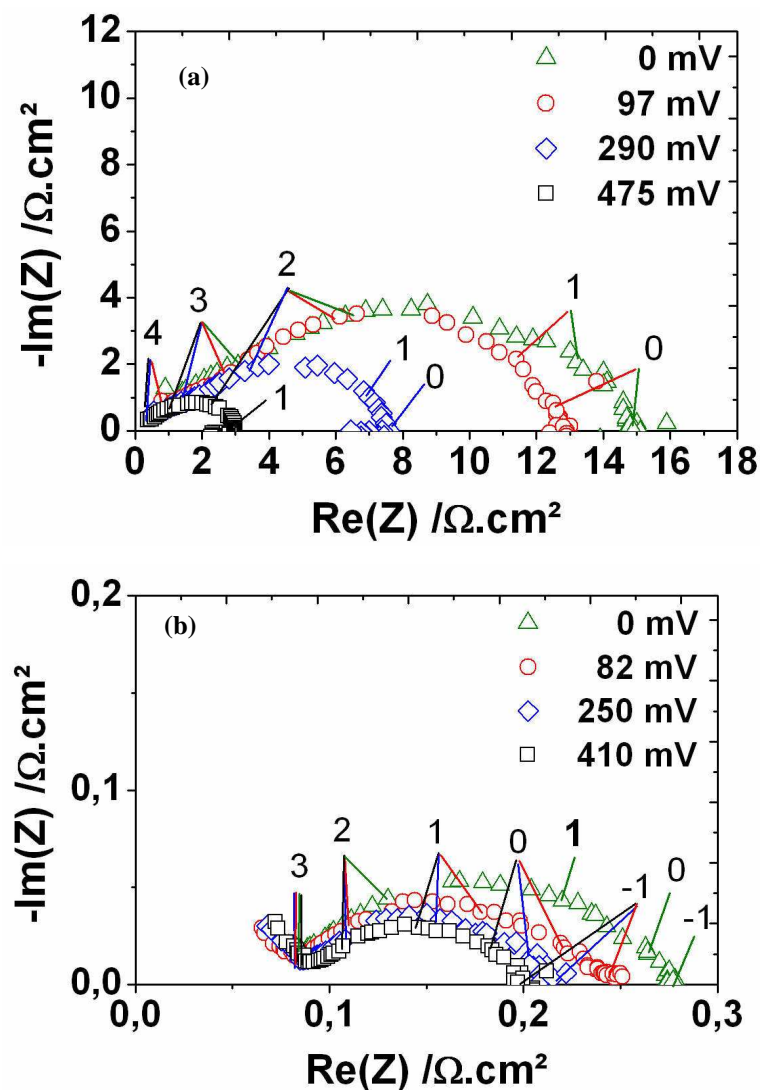


Figure III-62 : caractéristiques d'électrodes de (a) LSCM et (b) CeLSCM 37,5 à 850 °C sous H_2 -3 % H_2O (géométrie de type P).

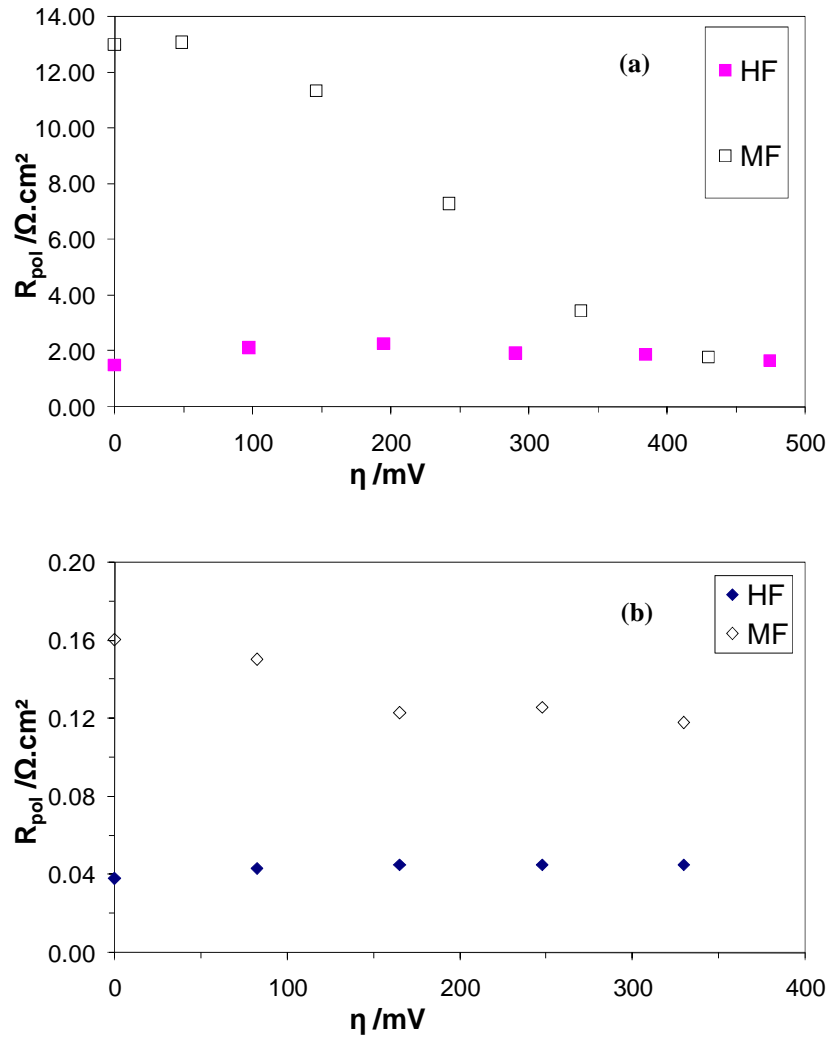


Figure III-63 : résistances des contributions haute et moyenne fréquence de la caractéristique d'électrode de (a) LSCM et (b) CeLSCM 37,5 à 850 °C sous H₂-3 % H₂O (géométrie de type P).

Des mesures de spectroscopie d'impédance complexe ont été entreprises à l'équilibre sur une électrode ponctuelle de CeLSCM 25 en fonction de la teneur en hydrogène dans l'argon (gaz vecteur). Les résultats correspondants sont présentés sur la figure III-64. Une première analyse indique que la résistance de polarisation décroît lorsque le pourcentage d'hydrogène augmente jusqu'à 75 %. La décroissance observée est principalement liée à celle de la contribution moyenne fréquence (Tableau III-25). L'augmentation de la résistance de polarisation pour 100 % d'hydrogène semble indiquer que le taux d'utilisation de l'hydrogène est inférieur dans les conditions choisies. Bien que ce comportement ne puisse être réellement considéré comme significatif des différents composés étudiés, une évolution similaire a été observée pour une anode à base de $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,6}\text{Ti}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ [74]. Le comportement décrit ici

milite en faveur de la contribution d'un processus d'adsorption à la surface du matériau d'électrode dans la réponse moyenne fréquence [54].

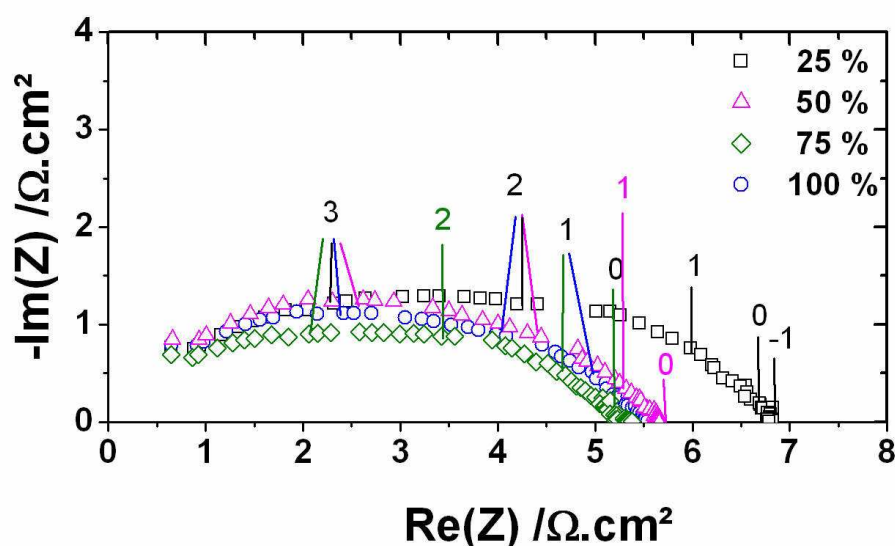


Figure III-64 : caractéristiques d'électrode de CeLSCM 25 à l'équilibre à 800 °C sous H₂-H₂O (géométrie de type P).

Tableau III-25 : résistances des contributions élémentaires de la caractéristique d'électrode de CeLSCM 25 à 850 °C à l'équilibre sous H₂-H₂O (géométrie de type P), suivant le rapport H₂/Ar. Le gaz est humidifié.

	HF			MF		
	R / Ω.cm ²	C / F.cm ⁻²	f° / Hz	R / Ω.cm ²	C / F.cm ⁻²	f° / Hz
25/75	3,29	3,7 x 10 ⁻⁵	1296	3,58	9,2 x 10 ⁻⁴	49
50/50	2,12	3,1 x 10 ⁻⁵	2378	3,14	7,0 x 10 ⁻⁴	72
75/25	2,90	3,0 x 10 ⁻⁵	1851	2,65	6,8 x 10 ⁻⁴	88
100	3,33	2,9 x 10 ⁻⁵	1625	2,37	6,2 x 10 ⁻⁴	107

VII.3 Conclusion

Les caractérisations électrochimiques entreprises ont permis de montrer que la substitution du lanthane par le cérium permet d'améliorer notablement les performances anodiques. Pour le composé CeLSCM 37,5, les propriétés sont compatibles avec une application comme matériau d'anode pour SOFC fonctionnant au dessus de 800 °C. L'analyse des diagrammes d'impédance montre l'existence de deux contributions élémentaires à la caractéristique d'électrode des composés étudiés. La réponse haute fréquence peut être reliée à

un processus de transfert de charges à l'interface électrode/électrolyte alors que la contribution moyenne fréquence traduit l'implication du volume et de la surface du matériau dans le processus décrit.

VIII Conclusions

Le matériau LSCM ($\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$) a été substitué par du cérium au site A. Quatre compositions ont été étudiées : LSCM, CeLSCM 10, CeLSCM 25 et CeLSCM 37,5. Ces matériaux ont été synthétisés par voie citrate-nitrate, et l'affinement des structures cristallographiques montre que la substitution de 10 % et 25 % de cérium n'entraîne pas de changement de symétrie. Par contre, pour un taux de substitution plus élevé (37,5 %), la structure rhomboédrique devient cubique.

La stabilité en conditions de mise en forme a été étudiée sur les composés LSCM et CeLSCM 10. Ces matériaux réagissent avec YSZ sous argon pour former une nouvelle phase SrZrO_3 . Des essais ont donc été réalisés sous air, même si CeLSCM 10 n'est pas tout à fait stable sous cette atmosphère puisque de l'oxyde de cérium a été observé en faible quantité. Les analyses MEB, DRX et SIMS ont montré qu'il n'y a pas de formation de nouvelle phase sous air. Le manganèse, le strontium, le cérium diffusent de l'électrode vers l'électrolyte, mais cela peut améliorer l'accrochage voire les propriétés électriques de surface de la zircone. La stabilité en fonctionnement d'électrode à hydrogène pour SOFC et EVHT a été vérifiée.

Les mesures de conductivité électriques sur des barreaux denses ont été réalisées sous différentes atmosphères. Les résultats obtenus montrent que les composés LSCM et CeLSCM sont des semi-conducteurs de type p. La conductivité sous argon augmente avec la teneur en cérium, alors qu'elle est indépendante de la substitution sous H_2 - 3 % H_2O . A 900 °C, la conductivité de CeLSCM 37,5 est respectivement égale à 35,5 et de 0,8 S.cm^{-1} sous Ar sec et H_2 - 3% H_2O .

Les caractérisations électrochimiques ont été entreprises sur des électrodes sous forme de pointes denses. Cette géométrie permet de s'affranchir de l'influence de paramètres expérimentaux tels que la taille des grains et la porosité, afin de pouvoir réellement comparer l'effet de la teneur en cérium sur les propriétés électrochimiques. Ces mesures ont montré que les performances anodiques augmentent avec la teneur en cérium. Pour le composé CeLSCM 37,5, les propriétés sont compatibles avec une application comme matériau d'anode pour SOFC fonctionnant au dessus de 800 °C. Les caractéristiques d'électrode des composés sont

constituées de deux contributions élémentaires. La réponse haute fréquence peut être reliée à un processus de transfert de charges à l'interface électrode/électrolyte alors que la contribution moyenne fréquence traduit l'implication du volume et de la surface du matériau dans le processus décrit.

Le chapitre suivant présente l'étude de l'influence du degré d'oxydation du cérium sur les performances anodiques.

Références

-
- [1] S. Park, J.M. Vohs, R.J. Gorte, *Nature* 404 (2000) 265-267.
 - [2] W.Z. Zhu, S.C. Deevi, *Material Science and Engineering*, A362 (2003) 228-239.
 - [3] A. Trovarelli, *Catalysis Review- Science and Engineering*, 38 (1996) 439-520.
 - [4] A. Trovarelli, C. Leitenburg, M. Boaro, G. Dolcetti, *Catalysis Today*, 50 (1999) 353- 367.
 - [5] A. Atkinson, S. Barnett, R.J. Gorte, J.T.S Irvine, A.J. McEvoy, M. Mogensen, S.C. Singhal, J. Vohs, *Nature Materials* 3 (2004) 17.
 - [6] B. C. H. Steele, P. H. Middleton, R. A. Rudkin, *Solid State Ionics*, 40/41 (1990) 388–393.
 - [7] T. Ishihara, T. Shibayama, H. Nishiguchi, Y. Takita, *Solid State Ionics*, 132 (2000), 209-216.
 - [8] K. Huang, M. Feng, J.B. Goodenough, C. Milliken, *Journal of the Electrochemical Society*, 144 (1997) 3620-3624.
 - [9] V.D. Belyaev, T.I. Politova, O.A. Marina, V. A. Sobyenin, *Applied Catalysis A: General*, 133 (1995) 47-57.
 - [10] S. P. Jiang, S. H. Chan, *Journal of materials science*, 39 (2004) 4405-4439.
 - [11] W. Liu, M Flytzani-Stephanopoulos, *Journal of Catalysis*, 153 (1995) 304-316.
 - [12] S. McIntosh, J.M. Vohs, R.J. Gorte, *Electrochimica Acta*, 47 (2002) 3815-3821.
 - [13] R. Cracium, R.J. Gorte, J.M. Vohs, C. Wang, W.L. Worrel, *Journal of the Electrochemical Society*, 146 (1999) 4019-4022.
 - [14] R.J. Gorte, J.M. Vohs, S. McIntosh, *Solid State Ionics*, 175 (2004) 1-6.
 - [15] T. Tsai, S.A. Barnett, *Journal of the Electrochemical Society*, 145 (1998) 1696.
 - [16] V. V. Kharton, E. N. Naumovich, V. N. Tikhonovich, I. A. Bashmakov, L. S. Boginsky and A. V. Kovalevsky, *Journal of Power Sources*, 79 (1999) 242-249.
 - [17] E.J.L. Schouler, M. Kleitz, *Journal of the Electrochemical Society*, 134 (1987) 1045-1987.

- [18] E.P. Murray, T. Tsai and S. A. Barnett, *Nature*, 400 (1999) 649-651.
- [19] L.S. Wang, S.A. Barnett, *Solid State Ionics*, 61 (1993) 273-276.
- [20] S. Tao, J.T.S. Irvine, *Journal of The Electrochemical Society*, 151 (2004) A252-A259.
- [21] S.P. Jiang, X.J. Chen, S.H. Chan, J.T. Kwok, *Journal of the Electrochemical Society*, 153 (2006) A850-A856.
- [22] O. A. Marina, L.R. Pederson, in: J. Huijsmans (Ed.), 5th European SOFC Forum, Lucerne, Switzerland, 1-5 July 2002, p.481-489.
- [23] S. Tao, J.T.S. Irvine, *Chemistry of Materials*, 18 (2006) 5454-5460.
- [24] S.M. Plint, P.A. Connor, S. Tao, J.T.S. Irvine, *Solid State Ionics*, 177 (2006) 2005-2008.
- [25] T.R. Armstrong, J.W. Stevenson, L.R. Pederson, P.E. Raney, *Journal of the Electrochemical Society*, 143 (1996) 2919-2925.
- [26] L.B. McCusker, R.B. Von Dreele, D.E. Cox, D. Louër, P. Scardi, *Journal of Applied Crystallography*, 32 (1999) 36-50.
- [27] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, *Journal of the American Chemical Society*, 60 (1938), 309–319.
- [28] E.A. Lee, S. Lee, H.J. Hwang, J.W. Moon, *Journal of Power Sources*, 157 (2006) 709-713.
- [29] X. Ding, Y. Liu, L. Gao, L. Guo, *Journal of Alloys and Compounds*, 458 (2008) 346-350.
- [30] S.B. Adler, *Solid State Ionics*, 111 (1998) 125-134.
- [31] N. Suriyayothin, N.G. Eror, *Journal of Materials Science*, 19 (1984) 2775-2780.
- [32] C. Brugnoni, U. Ducati, M. Scagliotti, *Solid State Ionics* 76 (1995) 177-182.
- [33] C. Brugnoni, U. Ducati, C. Chemelli, M. Scagliotti, G. Chiodelli, *Solid State Ionics*, 76 (1995) 183-188.
- [34] F.C. Fonseca, E.N.S. Mucillo, R. Mucillo, D.Z. de Florio, *Journal of the Electrochemical Society*, 155 (2008) B483-B487.

- [35] J.H. Kuo, H.U. Anderson, D.M. Sparlin, *Journal of Solid State Chemistry*, 83 (1989), 52-60.
- [36] T.R. Armstrong, J.W. Stevenson, L.R. Pederson, P.E. Raney, *Journal of the Electrochemical Society*, 143 (1996) 2919-2925.
- [37] M. Zahid, I. Arul Raj, F. Tietz, P. Lersch, D. Stöver, in: S.C. Singhal, J. Mizusaki (Eds.), *Proc. 9th Int. Symp. Solid Oxide Fuel Cells (SOFC-IX)*, Quebec, Canada, 15-20 May 2005, p. 1708-1716.
- [38] V.V. Kharton, E.V. Tsipis, I.P. Marozau, A.P. Viskup, J.R. Frade, J.T.S. Irvine, *Solid State Ionics*, 178 (2007) 101-103.
- [39] R. Raffaele, H.U. Anderson, D.M. Sparlin, and P.E. Parris, *Physical Review B*, 43 (1991) 7991-7999.
- [40] T. Nakamura, G. Petzow, L.J. Gauckler, *Materials Research Bulletin*, 14 (1979) 649-659.
- [41] J.B. Torrance, P. Lacorre, A.I. Nazzari, E.J. Ansaldo, C. Niedermayer, *Physical Review B*, 45 (1992) 8209-8212.
- [42] G.C. Kostoglou, N. Vasilakos, C. Fikis, *Solid State Ionics*, 106 (1998) 207-218.
- [43] F. Tietz, F.J. Dias, D. Simwonis, D. Stöver, *Journal of the European Ceramic Society*, 20 (2000) 1023-1034.
- [44] S. P. Jiang, P. J. Callus, S. P. S. Badwal, *Solid State Ionics*, 132 (2000) 1-14.
- [45] S. P. Jiang, L. Zhang, Y. Zhang, *Journal of Materials Chemistry*, 17 (2007) 2627-2635.
- [46] M. C. Steil, F. Thevenot, M. Kleitz, *Journal of the Electrochemical Society*, 144 (1997) 390-398.
- [47] E. Siebert, A. Hammouche, M. Kleitz, *Electrochimica Acta*, 40 (1995) 1741-1753.
- [48] S. Komine, F. Munakata, *Journal of Materials Science*, 40 (2005) 3887-3890.
- [49] P. Blennow, K.K. Hansen, L.R. Wallenberg, M. Mogensen, *Electrochimica Acta*, 52 (2006) 1651-1661.
- [50] J. Newman, *Journal of the Electrochemical Society*, 113 (1966) 501-502.
- [51] C.C. Appel, N. Bonanos, A. Horsewell, S. Linderth, *Journal of Materials Science*, 36 (2001) 4493-4501.

- [52] ImageJ, logiciel libre développé par W. Rasband, version 1.32j.
- [53] E.S. Raj, J.A. Kilner, J.T.S. Irvine, *Solid State Ionics*, 177 (2006) 1747-1752.
- [54] S. Primdhal, M. Mogensen, *Solid State Ionics*, 152-153 (2002) 597-608.
- [55] R.A. De Souza, J.A. Kilner, J.F. Walker, *Materials Letters*, 43 (2000) 43-52.
- [56] X.C. Lu, J.-H. Zhu, *Solid State Ionics*, 178 (2007) 1467-1475.
- [57] R.J. Gorte, H. Kim, J.M. Vohs, *Journal of Power Sources*, 106 (2002) 10-15.
- [58] A. Trovarelli, C. de Leiteinburg, M. Boaro, G. Dolcetti, *Catalysis Today*, 129 (2000) 63-94.
- [59] M. Mogensen, N.M. Sammes, G.A. Tompsett, *Solid State Ionics*, 122 (2000) 63-94.
- [60] S.P. Jiang, X.J. Chen, S.H. Chan, J.T. Kwok, K.A. Khor, *Solid State Ionics*, 177 (2006) 149-157.
- [61] S.P. Jiang, Y. Ye, T. He, S.B. Ho, *Journal of Power Sources*, 185 (2008) 179-182.
- [62] S.B. Ho, P.-S. Cho, Y.H. Cho, D. Lee, J.-H. Lee, *Journal of Power Sources*, 195 (2010) 124-129.
- [63] L. Zhang, X. Chen, S.P. Jiang, H.Q. He, Y. Xiang, *Solid State Ionics*, 180 (2009) 1076-1082.
- [64] J.C. Ruiz-Morales, J. Canales-Vazquez, J. Pena-Martinez, D. Marrero Lopez, P. Nunez, *Electrochimica Acta*, 52 (2006) 278-284.
- [65] H. Lv, H.-Y. Tu, B.-Y. Zhao, Y.-j. Wu, K. Khu, *Solid State Ionics*, 177 (2007) 3467-3472.
- [66] E. Schouler, Thèse, Grenoble, 1979.
- [67] R.E. Williford, L.A. Chick, G.D. Maupin, S.P. Simmer, J.W. Stevenson, *Journal of the Electrochemical Society*, 150 (2003) A1067-A1072.
- [68] W.Y. Lee, D. Wee, A.F. Ghorie, *Journal of Power Sources*, 186 (2009) 417-427.
- [69] R.E. Williford, L.A. Chick, *Surface Science*, 547 (2003) 421-437.
- [70] Y. Shi, N. Cai, C. Li, *Journal of Power Sources*, 164 (2007) 639-648.

- [71] W.G. Bessler, Solid State Ionics, 176 (2005) 997-1011.
- [72] S. Gewies, W.G. Bessler, Journal of the Electrochemical Society, 155 (2008) B937-B952.
- [73] S. Primdhal, M. Mogensen, Journal of the Electrochemical Society, 144 (1997) 3409-3419.
- [74] Q.X. Fu, F. Tietz, D. Stöver, Journal of the Electrochemical Society, 153 (2006) D74-D83.
- [75] S.P. Jiang, W. Wang, Y.D. Zhen, Journal of Power Sources, 147 (2006) 1-7.
- [76] P. Holtappels, L.C. Vinke, L.G.J. de Haart, U. Stimming, Journal of the Electrochemical Society, 146 (1999) 2976-2982.
- [77] M. Van den Bossche, S. Mc Intosh, Journal of Catalysis, 255 (2008) 313-323.
- [78] B. Levasseur, S. Kaliaguine, Applied Catalysis B: Environmental, 88 (2009) 305-314.
- [79] J.B. Goodenough, Y.-H. Huang, Journal of Power Sources, 173 (2007) 1-10.
- [80] A.A. Yaremchenko, A.V. Kovalevsky, V.V. Kharton, Solid State Ionics, 179 (2008) 2181-2191.
- [81] J. Jamnik, J. Maier, Physical Chemistry and Chemical Physics, 3 (2001) 1668-1678.
- [82] T. Kawada, J. Suzuki, M. Sase, A. Kaimai, K. Yashiro, Y. Nigara, J. Misizaki, K. Kawamura, H. Yigami, Journal of the Electrochemical Society, 149 (2002) E252-E259.
- [83] S. Primdhal, M. Mogensen, Journal of the Electrochemical Society, 145 (1998) 2431-2438.
- [84] J. Wan, J.H. Zhu, J.B. Goodenough, Solid State Ionics, 177 (2006) 1211-1217.

Chapitre IV :

Manganites et chromo-manganites de Sr et Ce

-

Familles $\text{Sr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_3$ et $\text{Sr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Mn}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$

I Introduction

Dans les composés de type $\text{Ce}_x\text{La}_{0,75-x}\text{Sr}_{0,25}\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$, le degré d'oxydation des cations cérium est majoritairement (+III). Afin de modifier cette valeur et de vérifier son incidence sur les propriétés électrocatalytiques de cette classe de matériaux, des essais de stabilisation des cations Ce^{4+} majoritaires en site B d'une manganite de structure pérovskite en milieu réducteur ont été tentés. Ni la substitution du manganèse ni celle du chrome par le cérium sur le site B de la structure de LSCM ne permet d'obtenir des composés monophasés. Ce résultat peut être expliqué par la taille plus importante des cations Ce^{4+} , pour une coordinence égale à 6 sur le site B, par rapport au manganèse et au chrome (Annexe 1). Un essai d'agrandissement de la taille du site A pour augmenter la taille du site B a alors été tenté, en substituant le strontium de LSCM par du baryum (les rayons de Sr^{2+} et Ba^{2+} en coordinence 12 sont respectivement de 158 pm et 160 pm). Mais nous n'avons pas réussi à obtenir de matériau monophasé avec du cérium substitué au site B.

Un autre type de pérovskite, sans lanthane, avec un rapport terre rare/strontium différent de celui de LSCM, a alors été envisagé. Il s'agit des composés $\text{Sr}(\text{Mn},\text{Cr})\text{O}_3$ substitués par du cérium sur le site A. Nous avons supposé que le cérium et le manganèse ont les mêmes degrés d'oxydation que dans un matériau de composition proche $\text{Ca}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_3$ ($0,025 \leq x \leq 0,2$), puisque le strontium et le calcium ont la même valence (+2). Le degré d'oxydation du cérium dans le composé au calcium est (+IV), et la valence du manganèse varie progressivement de (+IV) ($x = 0$) à 3,6 ($x = 0,2$) [1]. $\text{Sr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ ($0,1 \leq x \leq 0,3$) a déjà été utilisé, principalement pour ses propriétés de magnétorésistance [2,3,4]. Il a été également proposé comme matériau de cathode pour SOFC [5,6,7]. Ce matériau dérive du manganite de strontium SrMnO_3 , dans lequel le manganèse est majoritairement au degré d'oxydation (+IV). La structure la plus communément observée est de type pérovskite hexagonale à 4 couches (4L) [8,9,10]. Cette structure est stable sous air jusqu'à 1035 °C, mais la structure de base devient lacunaire en ions oxyde de façon croissante, jusqu'à une composition limite $\text{SrMnO}_{2,89}$ vers 1400°C. La diminution de la quantité d'oxygène s'accompagne d'une augmentation du volume de la maille et d'une distorsion vers une symétrie orthorhombique. La réduction se poursuit au-delà de 1400°C jusqu'au point de fusion égal à 1740 °C. Il est possible de retrouver une homogénéité de la structure pérovskite entre les phases limites $\text{SrMnO}_{2,74}$ et $\text{SrMnO}_{2,62}$. La phase lacunaire en ions oxyde peut rapidement être oxydée à basse température et SrMnO_3 devient alors cubique [9].

Un moyen de stabiliser la structure de SrMnO_3 consiste à substituer partiellement le strontium par du cérium [4,6,7]. Le matériau $\text{Sr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_3$ est monophasé pour $0,1 \leq x \leq 0,35$ [2,6,7]. Pour des quantités de cérium inférieures, le composé présente à la fois la structure hexagonale de SrMnO_3 et la structure pérovskite. Les compositions plus riches en cérium ($x = 0,4$ et $0,5$) contiennent de la cérine.

Cet oxyde est stable sous air et présente une conductivité élevée sous air. La stabilisation par du cérium est d'autant plus intéressante qu'une partie des ions manganèse est réduite (+IV à +III). Sous air, la conductivité totale de SrMnO_3 varie de $6,0 \times 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$ à $0,5 \text{ S.cm}^{-1}$ entre la température ambiante et 1000°C , et celle de $\text{Sr}_{0,7}\text{Ce}_{0,3}\text{MnO}_3$ est supérieure à 230 S.cm^{-1} entre 600 et 1000°C [5,7]. L'amélioration observée suite à la substitution par le cérium est due à la variation de la valence du manganèse, mais aussi à une différence de structure cristallographique. En effet, la structure de $\text{Sr}_{0,7}\text{Ce}_{0,3}\text{MnO}_3$ est plus symétrique que celle de SrMnO_3 .

La nature des porteurs de charges électroniques n'est pas encore bien définie pour ce type de matériau. Les mesures de coefficient Seebeck effectuées pour $x = 0,2$ et $x = 0,3$ montrent que les porteurs de charge sont des électrons, ce qui suggère d'ailleurs que la concentration des cations Mn^{4+} est supérieure à celle des cations Mn^{3+} [6]. Yaremchenko et al. [11] suggèrent que la conduction de $\text{Sr}_{0,7}\text{Ce}_{0,3}\text{MnO}_{3-\delta}$ est majoritairement de type p.

Les cations manganèse sur le site B ont été substitués par du chrome afin d'obtenir un matériau d'anode pour SOFC stable en conditions réductrices. Deux compositions ont été choisies pour étudier l'effet du cérium : $\text{Sr}_{0,75}\text{Ce}_{0,25}\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$ et $\text{Sr}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$ (Tableau IV- 1). L'oxyde $\text{Sr}_{0,75}\text{Ce}_{0,25}\text{MnO}_3$ a été également synthétisé afin de servir de matériau de référence. Ces compositions sont innovantes, même si une étude sur d'autres compositions de cette famille de matériaux a été publiée récemment [11].

Tableau IV- 1 : composés de type $\text{Sr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Mn}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$.

Taux de substitution	Formule	Dénomination
25	$\text{Sr}_{0,75}\text{Ce}_{0,25}\text{MnO}_3$	CeSM 25
25	$\text{Sr}_{0,75}\text{Ce}_{0,25}\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$	CeSCM 25
50	$\text{Sr}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$	CeSCM 50

Les matériaux ont été synthétisés par voie citrate-nitrate. Les poudres obtenues ont été calcinées entre 1500 et 1550°C pendant 10 heures pour en obtenir un haut degré de

cristallinité et en étudier la structure correctement. Les composés CeSCM 25 et CeSCM 50 ont été calcinés sous argon afin d'éviter la formation d'oxyde de cérium et de chromate de strontium. Le composé CeSM 25 est monophasé après calcination sous air à 1200 °C pendant 2 heures. La poudre utilisée pour les affinements a été calcinée à 1500 °C pendant 10 heures.

II Caractérisation structurale

II.1 CeSM 25

Différentes symétries pour $\text{Sr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_3$ sont signalées dans la littérature. Par exemple, Mandal et al. [2] ont montré que la structure était orthorhombique pour $x \leq 0,4$. D'après Hashimoto et al. [7], la structure de $\text{Sr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_3$ ($0,1 \leq x \leq 0,3$) est tétragonale à température ambiante, et une transition tétragonale-cubique a été observée pour $\text{Sr}_{0,7}\text{Ce}_{0,3}\text{MnO}_3$ à 600 °C sous air [6]. Kharton et al. [5] ont confirmé la structure cubique de $\text{Sr}_{0,7}\text{Ce}_{0,3}\text{MnO}_3$ à haute température. Enfin, Kennedy et al. [12] ont déterminé les transitions structurales en fonction de la quantité de cérium inséré. Les différences entre les résultats de la littérature pourraient être reliées aux différentes méthodes de synthèse [2].

Tableau IV- 2 : données structurales pour les composés de la famille $\text{Sr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ avec $0,2 \leq x \leq 0,3$.

x(Ce)	0,25	0,2	0,3	0,25	0,25
Réf.	[12]	[7]	[7]	[5]	[2]
Structure	tétragonale (I4/mcm)	tétragonale	tétragonale	cubique	orthorhombique
a / Å	5,4224(1)	3,815*	3,84*	3,848	5,46*
b / Å	-	-	-	-	5,55*
c / Å	7,7271(1)	3,87*	3,865*	-	5,43*
Voie de synthèse	solide	Solide		chimique	solide
Conditions de calcination	1400 °C air	1400-1480 °C air		800–900 °C air	1350-1400 °C argon

* Valeurs lues sur des graphes expérimentaux

Après analyse de nos résultats, la structure n'est assurément pas cubique. En accord avec certains résultats de la littérature [7,12], elle semble bien être tétragonale. L'affinement peut également être réalisé dans le groupe d'espace Pnma (structure orthorhombique) et les paramètres de maille obtenus sont équivalents à ceux de la structure I4/mcm (ils se recoupent à $3\sigma_{\text{cor}}$). La solution la plus symétrique, la structure tétragonale, a été choisie pour décrire le composé, mais une étude par TEM ou diffraction de neutrons serait nécessaire pour confirmer ce choix.

Les paramètres de maille des composés obtenus ont été affinés en mode Full pattern matching, dans le groupe d'espace I4/mcm . L'affinement pour ce composé est présenté sur la Figure IV- 1.

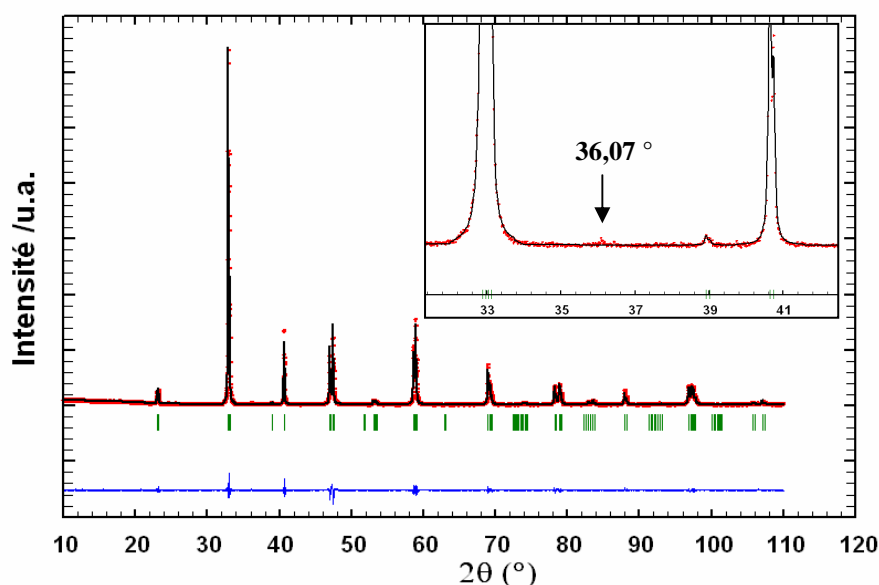


Figure IV- 1 : affinement des paramètres de maille du composé CeSM 25 calciné sous air (1500°C pendant 10 h) dans le groupe d'espace I4/mcm . Les diffractogrammes observé et calculé sont respectivement représentés par les points (.) et la ligne continue (—). La ligne continue du bas représente la différence entre ces deux diffractogrammes, et les traits verticaux (|) indiquent les positions des réflexions de Bragg.

Tableau IV- 3 : données cristallographiques et facteurs de confiance de l’affinement pour CeSM 25.

Groupe d’espace	I4/mcm $Z = 4$ $a = b \neq c, \alpha = \beta = \delta = 90^\circ$
$a / \text{\AA}$	5,4186(1)
$c / \text{\AA}$	7,7296(2)
$V / \text{\AA}^3$	226,95(1)
Facteurs de confiance	$\sigma_{\text{cor}} = 1,7678$ $\chi^2 = 1,68$ $R_p : 8,31\% \quad R_{\text{wp}} : 11,2\% \quad R_{\text{exp}} : 8,61\%$

Tableau IV- 4 : comparaison des paramètres de maille obtenus à ceux de la littérature équivalents en structure tétragonale.

	Réf.	$a_t / \text{\AA}$	$c_t / \text{\AA}$
CeSM 25	ce travail	3,8315(1)	3,8648(1)
$\text{Sr}_{0,75}\text{Ce}_{0,25}\text{MnO}_3$	[12]	3,8342(1)	3,8635(1)
$\text{Sr}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{MnO}_3$	[7]	3,815	3,87
$\text{Sr}_{0,7}\text{Ce}_{0,3}\text{MnO}_3$	[7]	3,84	3,865

Les paramètres obtenus sont proches de ceux de la littérature pour la phase de même composition [12]. Un pic ($2\theta = 36^\circ$) non expliqué par la structure montre qu’une impureté est présente. Celle-ci peut expliquer la très légère différence entre les deux jeux de paramètres de maille.

II.2 CeSCM ($x = 0,25$ et $0,5$)

II.2.1 CeSCM 25

La substitution du manganèse de CeSM 25 par du chrome modifie la structure cristallographique du composé. La symétrie de CeSCM 25 est cubique (Figure IV- 2), et les paramètres de maille ont été affinés dans le groupe d’espace $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$. Les valeurs de B_{iso} ont été fixées comme dans le chapitre III et les taux d’occupation (sauf celui de l’oxygène) à 1. La liste des distances interréticulaires d_{hkl} et leurs intensités sont résumées en Annexe 4.

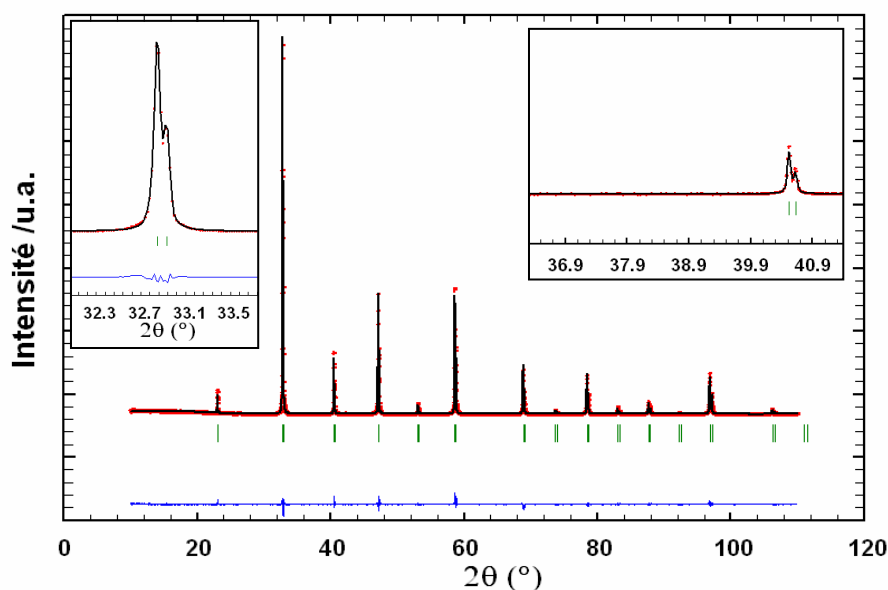


Figure IV- 2 : affinement de la structure pour CeSCM 25 calciné sous argon (1500 °C pendant 10 h). Les diffractogrammes observé et calculé sont respectivement représentés par les points (.) et la ligne continue (—). La ligne continue du bas représente la différence entre ces deux diffractogrammes, et les traits verticaux (I) indiquent les positions des réflexions de Bragg.

Tableau IV- 5 : Données cristallographiques et facteurs de confiance de l’affinement pour CeSCM 25.

Symétrie cristalline : Cubique				Groupe d'espace : $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$	
$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$					
Multiplicité générale : 48				$Z = 1$	
$a = 3,8527(1) \text{ \AA}$					
$V = 57,190(3) \text{ \AA}^3$		Densité théorique = $5,88 \text{ g.cm}^{-3}$			
$\sigma_{\text{cor}} = 2,6$	$\chi^2 = 1,73$	$R_{\text{Bragg}} : 5,12\%$	$R_p : 8,61\%$	$R_{\text{wp}} : 11,4\%$	$R_{\text{exp}} : 8,67\%$
Atome	x	y	z	Multiplicité	τ_{occ}
Ce	0,5	0,5	0,5	1	0,25
Sr	0,5	0,5	0,5	1	0,75
Cr	0	0	0	1	0,5
Mn	0	0	0	1	0,5
O	0,5	0	0	3	0,8

Le taux d'occupation de l'oxygène est inférieur à 1, ce qui indique la présence de lacunes d'oxygène. Elles peuvent être liées à la diminution du degré d'oxydation moyen du site B.

II.2.2 CeSCM 50

L'augmentation de la teneur en cérium conduit à une modification de la symétrie de CeSCM 50 par rapport à CeSCM 25. La structure cristalline devient alors tétragonale (figure IV-3 et tableau IV-6). Les valeurs de B_{iso} ont été fixées comme dans le chapitre III et les taux d'occupation (sauf celui de l'oxygène) à 1. La liste des distances interréticulaires d_{hkl} et leurs intensités sont résumées en Annexe 4.

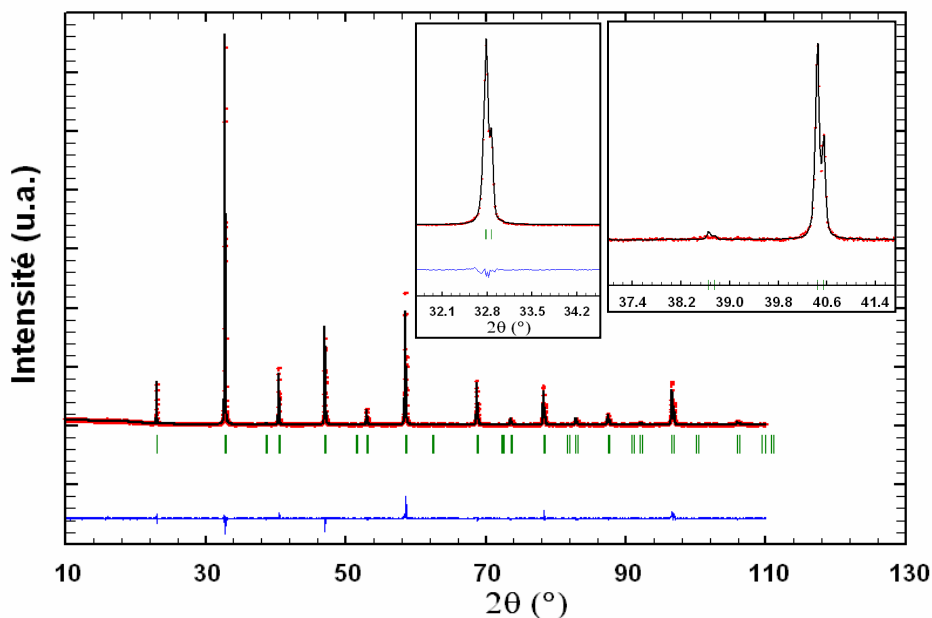


Figure IV- 3 : affinement de la structure pour CeSCM 50 calciné sous argon (1500 °C pendant 10 h). Les diffractogrammes observé et calculé sont respectivement représentés par les points (.) et la ligne continue (—). La ligne continue du bas représente la différence entre ces deux diffractogrammes, et les traits verticaux (I) indiquent les positions des réflexions de Bragg.

Tableau IV- 6 : données cristallographiques et facteurs de confiance de l'affinement pour CeSCM 50.

Symétrie cristalline : Tétragonale				Groupe d'espace : I4/mcm	
a = b ≠ c, α = β = γ = 90°					
Multiplicité générale : 32				Z = 4	
a = 5,4603(2) Å		c = 7,7193(6) Å			
V = 230,15(2) Å³		Densité théorique = 6,23 g.cm ⁻³			
σ _{cor} = 2,2	χ² = 1,65	R _{Bragg} : 6,92%	R _p : 9,28%	R _{wp} : 12,4%	R _{exp} : 9,67%
Atome	x	y	z	multiplicité	τ _{occ}
Ce	0	0,5	0,25	4	0,25
Sr	0	0,5	0,25	4	0,75
Cr	0	0	0	4	0,5
Mn	0	0	0	4	0,5
O1	0	0	0,25	4	0,96(2)
O2	0,204(6)	0,705(6)	0	8	0,32(3)

Le taux d'occupation moyen (pondéré par les multiplicités) de l'oxygène est de 0,53(3). La concentration en lacunes d'oxygène est donc plus importante que dans le cas de CeSCM 25. Ces résultats semblent indiquer que le degré d'oxydation moyen du site B est plus faible que dans le cas de CeSCM 25, ce qui est en accord avec le respect de l'électroneutralité : dans CeSCM 25, il impose que le degré d'oxydation du cérium soit égal à (+IV). En supposant que le degré d'oxydation du chrome est égal à (+III), comme dans LSCM et CeLSCM, les cations manganèse ne peuvent être à un degré d'oxydation supérieur à (+IV). Dans le cas de CeSCM 50, la coexistence des cations Mn^{4+} et Mn^{3+} ainsi que des cations Ce^{4+} et Ce^{3+} est envisageable.

II.3 Paramètres de maille

La structure tétragonale (I4/mcm) de CeSM 25 et de CeSCM 50 est commune au système de composition $\text{Ce}_{0,3}\text{Sr}_{0,7}\text{Cr}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq y \leq 0,5$) [11]. Par contre, CeSCM 25 présente une structure cubique ($\text{Pm}\bar{3}\text{m}$). Afin de pouvoir analyser l'évolution des paramètres de maille en fonction du taux de chrome ou de cérium insérés, les paramètres de maille obtenus ont été normalisés par l'intermédiaire de paramètres équivalents à une maille cubique unitaire (tableau IV-7).

Tableau IV- 7 : paramètres de maille des composés synthétisés en symétrie I4/mcm .

	CeSM 25 $\text{Ce}_{0,25}\text{Sr}_{0,75}\text{MnO}_3$	CeSCM 25 $\text{Ce}_{0,25}\text{Sr}_{0,75}\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$	CeSCM 50 $\text{Ce}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$
a / Å	3,8315(1)	3,8527(1)	3,8610(1)
c / Å	3,8648(1)	3,8527(1)	3,8596(3)
c/a	1,0069	1	0,9996
V / Å ³	56,737(5)	57,190(3)	57,537(5)

La substitution du manganèse par le chrome entraîne une augmentation du volume de la maille cristalline. Pour une coordinence égale à 6, les rayons ioniques des cations Mn^{3+} , Mn^{4+} et Cr^{3+} sont respectivement égaux à 78,5 pm, 67 pm et 75,5 pm (Annexe 1). L'augmentation observée indique que le degré d'oxydation du manganèse est majoritairement (+IV) [5,6,7]. Le chrome est certainement principalement (+III), comme dans le composé LSCM [13]. Le paramètre a augmente alors que c diminue avec la substitution du chrome, et d'après le rapport $\frac{c}{a}$, il y a une distorsion des octaèdres selon la direction c. Le rapport $\frac{c}{a}$ dans le cas de CeSCM 50 tend vers 1, ce qui se rapproche d'une structure cubique ; néanmoins, le diffractogramme de RX indique bien que la phase est tétragonale.

Pour des teneurs en chrome et en manganèse constantes, l'augmentation du rapport $\frac{\text{Ce}}{\text{Sr}}$ entraîne une augmentation du volume de la maille cristalline (tableau IV-7), alors que le rayon du cérium est inférieur à celui du strontium (respectivement de 128 pm et 148 pm pour le cérium suivant son degré d'oxydation, et 158 pm pour le strontium). Pour une coordinence égale à 6, le rayon ionique de Mn^{3+} est plus élevé que celui du Mn^{4+} (respectivement 78,5 pm et 67 pm). Cette augmentation doit donc être reliée à la réduction des cations Mn^{4+} en Mn^{3+} lors de la substitution du strontium par le cérium. Il semble donc que les changements de taille du cation situé sur le site B de la structure pérovskite aient plus d'influence sur la taille globale de la maille que ceux effectués sur le site A.

III Comportement des matériaux dans les conditions d'élaboration de l'électrode

III.1 Stabilité chimique

Les conditions d'élaboration ont été choisies en se basant sur les résultats obtenus sur les composés LSCM et CeLSCM x présentés dans le chapitre III. Les composés CeSCM ayant été synthétisés sous argon, aucune information n'était disponible pour préciser leur comportement sous atmosphère oxydante. Les oxydes ont été calcinés sous air respectivement à 1250 °C (CeSCM 25) et 1300 °C (CeSCM 50) pendant 4 heures. CeSCM 25 n'a pas subi ce traitement puisque ce matériau peut être synthétisé sous argon et sous air.

Comme le montrent les diffractogrammes de la Figure IV- 4, les composés CeSCM 25 et CeSCM 50 se décomposent sous air sous forme de SrCrO_4 pour CeSCM 25, et CeO_2 et Mn_3O_4 pour les deux composés. Dans le cas de CeSCM 25, cette décomposition a été suivie par analyses thermogravimétrique (ATG) et thermique différentielle (ATD) couplées (rampe en température : 10 °.min⁻¹).

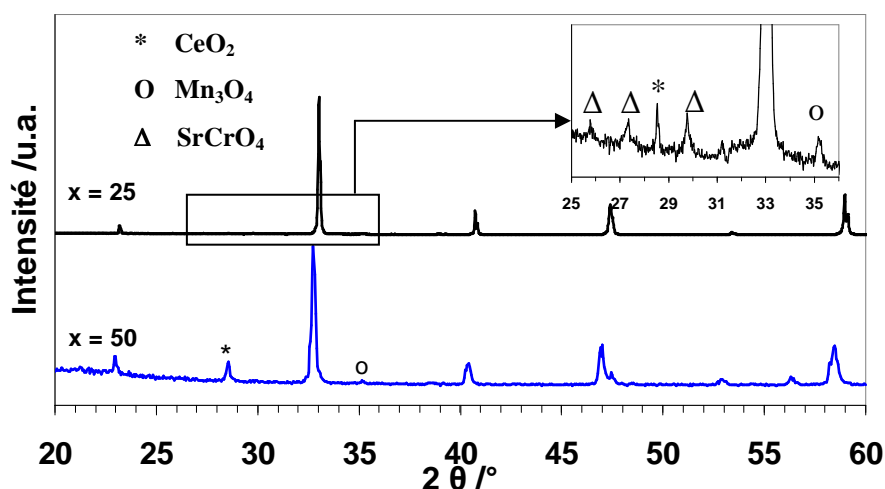


Figure IV- 4 : diffractogrammes enregistrés pour les composés CeSCM 25 et CeSCM 50 calcinés sous air (entre 1250 °C et 1300 °C pendant 4 h).

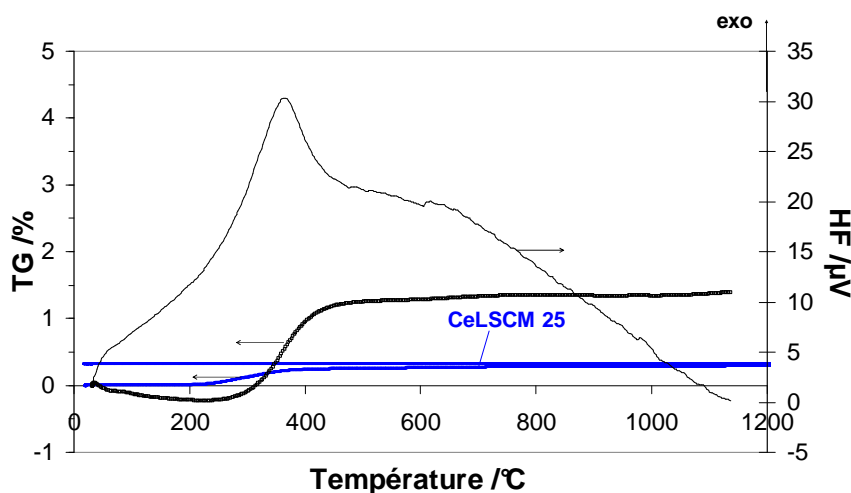


Figure IV- 5 : analyses ATD/ATG pour CeSCM 25 sous air. Les flèches indiquent les signaux correspondants aux courbes. La courbe d'ATG enregistrée pour CeLSCM 25 (chapitre III) a été ajoutée à titre de comparaison.

Un gain de masse important est observé vers 400 °C et s'accompagne d'un pic exothermique (Figure IV- 5) qui correspond certainement à la formation des composés secondaires, notamment à l'oxyde de cérium. Le gain de masse est environ quatre fois plus élevé que dans le cas du composé CeLSCM25, mais les phases secondaires, la cériine et un composé de structure spinelle Cr-Mn-O, étaient différentes. L'instabilité chimique de ces matériaux sous air a donc nécessité la réalisation d'un essai de réactivité avec l'électrolyte sous argon afin d'envisager la possibilité de mettre en forme une électrode.

III.2 Réactivité chimique

Une pastille d'un mélange de poudres (50 %-50 % en masse) de YSZ et de CeSCM 50 a été frittée à 1250 °C pendant 10 heures sous argon. Le diffractogramme enregistré après broyage de ce mélange est présenté sur la Figure IV- 6.

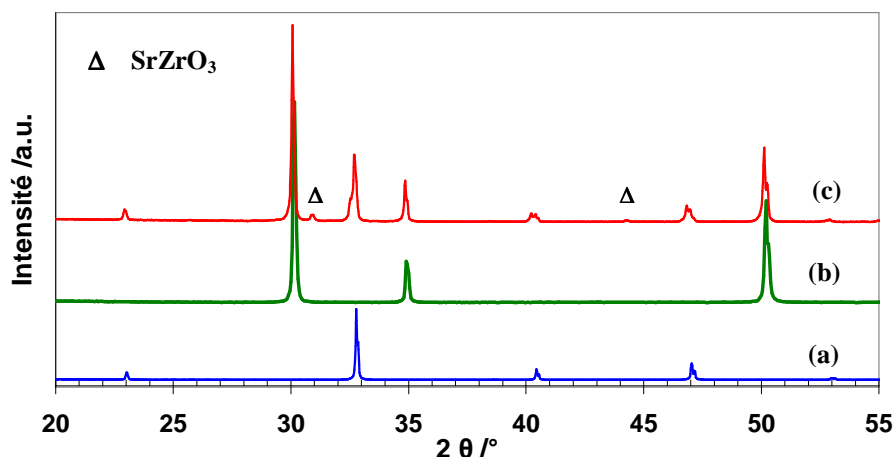


Figure IV- 6 : diffractogrammes enregistrés pour (a) CeSCM 50 (traité à 1250 °C pendant 10 h sous argon), (b) YSZ et (c) un mélange CeSCM 50 / YSZ (fritté à 1250 °C pendant 4 h sous argon).

La formation de zirconate de strontium est clairement mise en évidence dans les conditions expérimentales choisies. Ce comportement est identique à ceux observés pour LSCM et de CeLSCM 10 dans les mêmes conditions (chapitre III). La formation de SrZrO_3 a été observée entre YSZ et $\text{Sr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ ($x = 0,1$ et $0,3$) après un traitement thermique sous air à 1200 ou 1400 °C pendant 10 heures [6].

Les résultats obtenus indiquent que l'étape d'adhésion du matériau sur une membrane d'YSZ s'avère délicate puisque le matériau se décompose sous air et réagit avec l'électrolyte sous argon. L'utilisation de ce matériau comme électrode poreuse de grande surface nécessite la mise en oeuvre d'une couche intermédiaire ou d'une membrane d'électrolyte possiblement à base de cérine [14].

IV Comportement des matériaux en conditions de fonctionnement d'anode SOFC

IV.1 Sous 2% H_2 - 3% H_2O - Ar

Afin de réaliser des électrodes ponctuelles, les trois composés étudiés ont été exposés à des conditions de fonctionnement d'un matériau d'anode pour SOFC : 900 °C sous 2 % H_2 - 3 % H_2O -Ar pendant 48 heures. Les diffractogrammes alors enregistrés sont présentés sur les Figure IV- 7 et Figure IV- 8. Dans les conditions choisies, CeSM 25 se décompose en oxyde de manganèse MnO , et en manganite de strontium $(\text{Sr,Ce})_2\text{MnO}_4$ (Figure IV- 7). Cette

dernière phase est de type Ruddlesden Popper, en général plus stable thermodynamiquement en milieu réducteur du fait des degrés d'oxydation du manganèse plus bas que pour la structure pérovskite dont elle provient. La formation d'une phase Ruddlesden Popper a déjà été mise en évidence dans des conditions réductrices à haute température [15]. Les phases de type AMnO_3 (A = lanthanide, Ca, Sr, Ba ; M = Mn) se décomposent avec formation de A_2MnO_4 , de MO et d'oxygène gazeux.

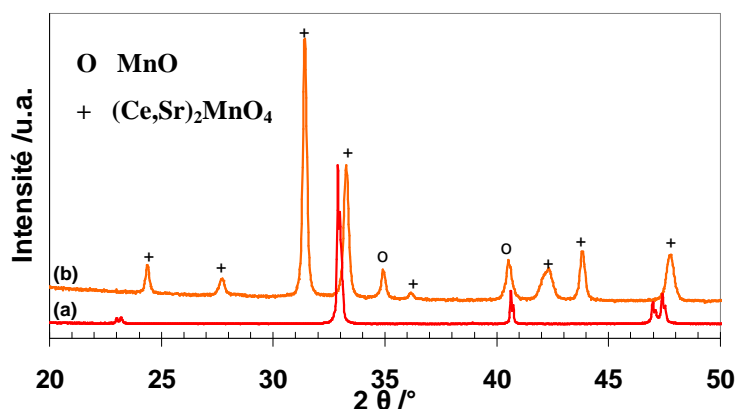


Figure IV- 7 : diffractogrammes enregistrés pour (a) CeSM 25 et (b) CeSM 25 (2 % H_2 - 3 % H_2O -Ar à 900 °C pendant 48 h).

Par contre, la substitution du manganèse par le chrome permet d'éviter cette réaction de décomposition car aucune phase additionnelle n'a été observée pour les composés CeSCM 25 et CeSCM 50 (Figure IV- 8).

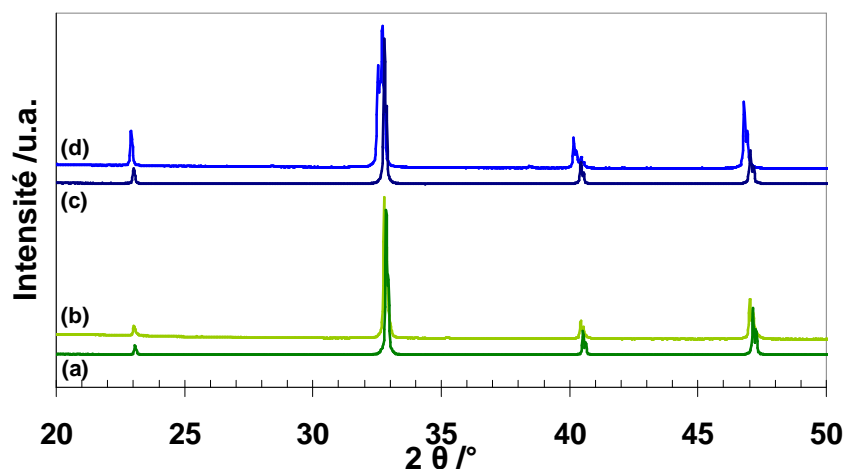


Figure IV- 8 : diffractogrammes enregistrés pour (a) CeSCM 25, (b) CeSCM 25 (2 % H_2 - 3 % H_2O -Ar à 900 °C pendant 48 h), (c) CeSCM 50 et (d) CeSCM 50 (2 % H_2 -3 % H_2O -Ar à 900 °C pendant 48 h).

L'affinement en mode Full pattern matching du diffractogramme de CeSCM 25 après test de stabilité sous 2 % H_2 - 3 % H_2O -Ar a été réalisé. Le détail est donné en Annexe 4. La structure du composé reste cubique, et les paramètres de maille sont les suivants $a = 3,8623(3) \text{ \AA}$ et $V = 57,619(7) \text{ \AA}^3$. Les paramètres après calcination sous argon sont de $a = 3,8527(1) \text{ \AA}$ et $V = 57,190(3) \text{ \AA}^3$. La maille ne s'est donc agrandie que de 0,2% suite à l'exposition sous atmosphère réductrice. Si le degré d'oxydation du chrome est (+III), et sachant que celui du strontium est toujours (+II), il y a des chances pour que les états d'oxydation du cérium et du manganèse de CeSCM 25 soient en partie (+IV) afin que la charge globale sur les sites A et B soit la plus proche possible de 6 (si on considère une faible concentration de lacunes d'oxygène sous argon). La variation du paramètre de maille peut alors être expliquée par la réduction partielle des cations Mn^{4+} en Mn^{3+} et surtout des cations Ce^{4+} en Ce^{3+} . En effet, $r(\text{Mn}^{4+}) = 67 \text{ pm}$, $r(\text{Mn}^{3+}) = 78,5 \text{ pm}$, $r(\text{Ce}^{3+}) = 148 \text{ pm}$ et $r(\text{Ce}^{4+}) = 128 \text{ pm}$.

Le diagramme de DRX du composé CeSCM 50 n'a pas été enregistré sur une plage angulaire suffisante pour pouvoir affiner les paramètres de maille. Le décalage des pics du diagramme de RX vers les petits angles par rapport à la phase avant test est indicatif d'un grossissement de la maille, du comme dans le cas de CeSCM 25 à la réduction des Ce^{4+} en Ce^{3+} et/ou des Mn^{4+} en Mn^{3+} .

La stabilité de $\text{Sr}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{Mn}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ sous atmosphère réductrice a également été étudiée par Yaremchenko et al. [11]. Après réduction à 1000°C pour $p\text{O}_2 = 2 \times 10^{-13} \text{ atm}$ pendant 24 heures, de nouvelles phases se forment comme Sr_2MnO_4 , CeCrO_3 et MnO . Les poudres correspondantes ont été calcinées à la même température (1500°C) donc les tailles de grains doivent être suffisamment proches pour ne pas entraîner de différence au niveau de la réactivité de la poudre. Par contre, leur poudre a été initialement calcinée sous air. L'argon a peut être permis de stabiliser la structure, puisque l'atmosphère est plus proche des conditions réductrices que l'air.

Le chrome stabilise la structure sous atmosphère réductrice humide. Comme cela a été décrit dans la littérature pour le composé LSCM [13], la constance du degré d'oxydation du chrome (+III), quelle que soit la pression partielle en oxygène, et un nombre de coordination égal à 6 confère une stabilité plus élevée à la structure. Ces matériaux peuvent par conséquent être utilisés comme matériaux d'anode pour SOFC.

IV.2 Sous 2% H_2 - Ar

Pour une pression partielle d'oxygène plus faible (Ar -2 % H_2), la stabilité de CeSCM 25 est altérée, comme observé par Yaremchenko et al. [11] car un oxyde de type Ruddlesden Popper $(\text{Ce,Sr})_2\text{MnO}_4$ et un oxyde de manganèse MnO sont observés (Figure IV- 9). Pour le composé CeSCM 50, seul l'oxyde de manganèse MnO est formé (Figure IV- 10).

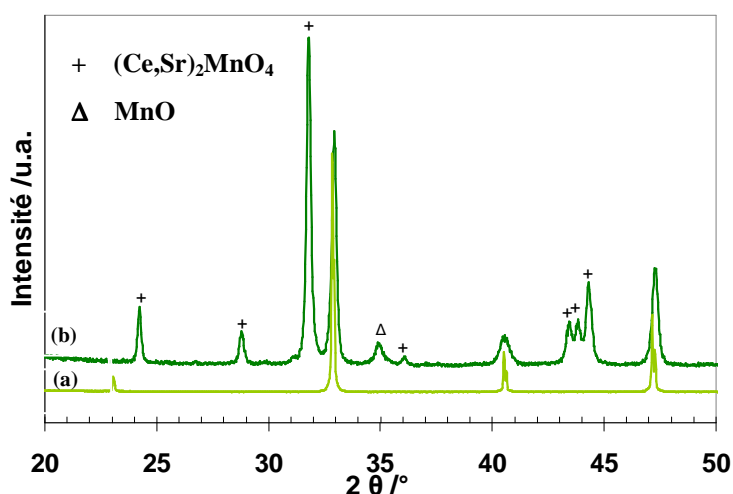


Figure IV- 9 : diffractogrammes enregistrés pour (a) CeSCM 25 et (b) CeSCM 25 (2 % H_2 -Ar à 900 °C pendant 48 h).

Dans le cas de CeSCM 25, la calcination sous 2% H_2 - Ar entraîne une réduction des deux cations en Ce^{3+} et Mn^{3+} nettement plus importante que sous 2% H_2 - 3% H_2O - Ar. La structure ne semble pas capable d'accommoder autant de lacunes d'oxygène et de variation de rayon ionique.

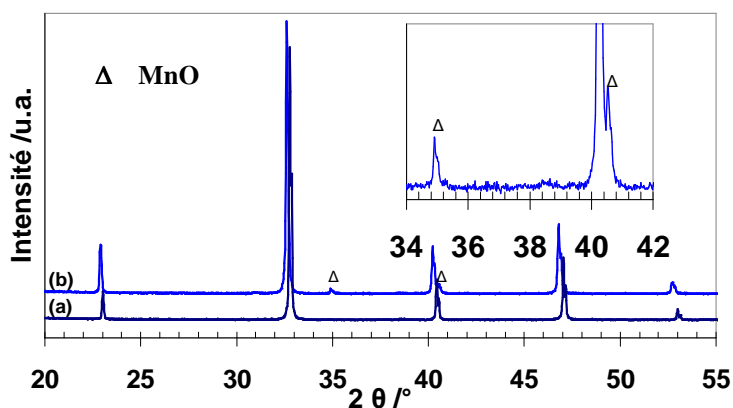


Figure IV- 10 : diffractogrammes enregistrés pour (a) CeSCM 50 et (b) CeSCM 50 (2 % H_2 -Ar à 900 °C pendant 48 h).

L'affinement en mode Full pattern matching de CeSCM 50 exposé sous 2% H_2 - Ar a été réalisé. Les deux phases présentes, CeSCM 50 et MnO, ont été simultanément traitées. Le détail est présenté en Annexe 4. Les paramètres de maille sont comparés avec ceux de la phase obtenue sous argon dans le tableau suivant :

Tableau IV- 8 : comparaison des paramètres de maille de CeSCM50 avant et après test de stabilité sous 2% H_2 -Ar à 900 °C pendant 48 h

	CeSCM 50	CeSCM 50 (2 % H_2 -Ar à 900 °C pendant 48 h).
a / Å	5,4603(2)	5,4870(2)
c / Å	7,7193(6)	7,760(2)
V / Å ³	230,15(2)	233,66(5)

Le volume de la maille a également augmenté (de 1,5 %), ce qui confirme la réduction du ou des cations cérium et/ou manganèse. Les deux composés ne sont pas stables en conditions très fortement réductrices.

En conclusion de ces tests de stabilités, l'ajout du chrome permet de stabiliser la structure de CeSM 25 sous atmosphère réductrice correspondant au cahier des charges de fonctionnement d'une anode SOFC. Par contre, si l'atmosphère devient très réductrice, les composés commencent à se décomposer. Les propriétés électriques de CeSM 25 n'ont pas été caractérisées du fait de son instabilité chimique, mais les composés CeSCM 25 et CeSCM 50 ont été testés dans les conditions de fonctionnement d'une anode de SOFC.

V Conductivité électrique

Comme cela a été entrepris pour les composés à base de LSCM, la conductivité électrique totale des composés sans lanthane (CeSCM 25 et CeSCM 50) a été déterminée par des mesures quatre points en fonction de la température et de la composition de la phase gazeuse. Les valeurs de conductivité ont été corrigées de la porosité des matériaux [16]. Aucune hystérésis thermique n'a été observée au cours d'un cycle thermique. L'instabilité chimique des deux composés étudiés sous air n'a permis qu'une caractérisation sous argon et

sous hydrogène humide (H_2 - 3 % H_2O). Comme le montrent les résultats de la Figure IV- 11, le comportement électrique est celui d'un semi-conducteur de type p, sans grande surprise. La conductivité totale diminue et l'énergie d'activation correspondante augmente lorsque la pression partielle d'oxygène diminue (Tableau IV- 9). Quels que soient la composition de la phase gazeuse et le composé, les variations observées ont été identifiées à des droites dans toute la gamme de températures. Une rupture de pente sur le diagramme d'Arrhenius de la conductivité totale de $\text{Sr}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{MnO}_3$ a été observée vers 600 °C sous air et a été attribuée à la transition de phase tétragonale-cubique lorsque la température augmente [6]. De même, pour le composé $\text{Sr}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{Mn}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$, Yaremchenko et al. [11] ont noté une rupture de pente dans l'évolution de la conductivité sous air que les auteurs ont relié à une variation du coefficient de dilatation thermique en fonction de la température. Dans notre cas, une rupture de pente n'est pas clairement visible pour les composés étudiés dans les conditions expérimentales choisies. Les valeurs d'énergie d'activation et de conductivité totale à 900 °C sont proches de celles déterminées pour les composés à base de LSCM. Ce résultat indique que les processus de conduction sont similaires, vraisemblablement de type polaronique, dans les différents matériaux considérés. La diminution de la pression partielle d'oxygène s'accompagne de l'existence d'une contribution ionique [17] à la conductivité totale.

De manière similaire aux résultats obtenus pour les composés CeLSCM, la substitution totale du lanthane par le cérium permet d'améliorer la conductivité totale sous argon (Figure IV- 12). Les valeurs d'énergie d'activation (Tableau IV-9) semblent correspondre au mécanisme d'échange par les liaisons Mn-O-Mn (chapitre III). A partir des affinements des paramètres de maille de poudres calcinées sous argon (paragraphe II.2 de ce chapitre), l'angle du composé CeSCM 25 (de structure cubique) a été trouvé égal à 180°. Pour cette symétrie, la longueur des liaisons est égale à 1,9264 Å. Dans le cas de la structure tétragonale de CeSCM50, il existe deux types de position atomique pour l'oxygène (O1 et O2). La valeur de l'angle considéré est respectivement égale à 180° et 161,3° pour les positions O1 et O2. La longueur des liaisons correspondantes vaut respectivement 1,9298 Å et 1,9604 Å. Les moyennes de ces paramètres, pondérées par les multiplicités des sites, donnent un angle moyen de 167,6° et une distance moyenne de 1,9400 Å. Sous argon, l'amélioration de la conductivité totale des composés CeSCM 25 et CeSCM 50 par rapport à LSCM semble donc bien provenir de la symétrie cristalline et de la géométrie de la liaison Mn-O. Cependant, cette conductivité demeure inférieure à celle déterminée pour le composé CeLSCM 37,5 dans les mêmes conditions.

Par contre, l'augmentation de la teneur en cérium ne modifie pas la valeur de la conductivité totale. Ce résultat est surprenant si on considère les caractéristiques des liaisons Mn-O-Mn des composés CeSCM 25 et CeSCM 50 citées ci-dessus, puisque le recouvrement augmente dans le cas de CeSCM 25. Il est possible que l'amélioration de la mobilité des porteurs de charge soit compensée par leur concentration. En effet, comme nous l'avons vu précédemment, le respect de l'électroneutralité dans CeSCM 25 en l'absence de lacune d'oxygène impose que le degré d'oxydation du cérium soit égal à (+IV), en supposant que le degré d'oxydation du chrome est égal à (+III), comme dans LSCM et CeLSCM, et que les cations manganèse ne peuvent être à un degré d'oxydation supérieur à (+IV). L'existence de cations Ce^{4+} a été invoquée pour assurer l'électroneutralité dans les oxydes de type $\text{Ce}_x\text{Ca}_{1-x}\text{MnO}_3$ [5,18,19]. Dans le cas de CeSCM 50, la coexistence des cations Mn^{4+} et Mn^{3+} ainsi que des cations Ce^{4+} et Ce^{3+} est envisageable.

De même, le composé CeLSCM 25 présente une structure rhomboédrique pour laquelle la longueur des liaisons et l'angle correspondant sont respectivement égaux à 1,9559 Å et 164,0° (affinement présenté au paragraphe II.2 du chapitre III). La symétrie de ce composé est donc plus faible (et le recouvrement orbitalaire moins bon) que celle de CeSCM 25 qui peut alors démontrer un niveau de conductivité équivalent en dépit d'une concentration en porteurs de charge plus faible. Compte tenu de leurs symétries cristallines identiques sous argon, la similitude des valeurs de conductivité totale des composés CeLSCM 25 et CeSCM 50 peut être reliée à la prédominance de cations Mn^{4+} dans le composé exempt de lanthane. Cette prédominance doit conduire à l'existence majoritaire de cations Ce^{3+} . Cette situation est alors similaire à celle déduite pour les composés CeLSCM (chapitre III). L'amélioration de la conductivité totale de ces composés avec la teneur en cérium a été reliée à l'augmentation de la concentration en cations Ce^{4+} .

Sous atmosphère réductrice, l'influence de la teneur en cérium dans les composés CeSCM est également différente de celle déterminée pour les composés de type CeLSCM sous atmosphère réductrice (Figure IV- 13). La conductivité totale de CeSCM 50 est inférieure à celles des composés contenant 25 % de cérium, qui sont similaires à celle déterminée pour le composé CeLSCM 37,5 dans les mêmes conditions. Cette diminution s'accompagne d'une légère augmentation de l'énergie d'activation correspondante (Tableau IV- 9). Les comportements décrits semblent être principalement liés à la valence des cations cérium et manganèse dans ces composés. Malgré la réduction des cations Ce^{4+} et Mn^{4+} présents majoritairement dans CeSCM 25, leurs quantités initiales vont permettre de

conserver une concentration plus importante en porteurs de charge par rapport à CeSCM50, dans lequel les concentrations initiales en cations Ce^{3+} et Mn^{3+} sont plus importantes.

La symétrie de la structure cristalline semble jouer un rôle prédominant sur le comportement électrique des composés contenant 25 % de cérium sur le site A de la phase pérovskite. Les symétries entre les phases obtenues sous argon et calcinées sous atmosphère réductrice humide sont les mêmes (paragraphe IV.1 de ce chapitre). En dépit d'une concentration en porteurs de charge attendue plus faible dans CeSCM 25, la structure cubique de ce composé (angle et longueur des liaisons Mn-O-Mn) permet d'atteindre un niveau de conductivité totale similaire à celui de CeLSCM 25 (Figure IV- 13). Néanmoins, dans l'hypothèse d'une utilisation de ces oxydes comme matériau d'anode dans une SOFC, leurs conductivités totales restent inférieures à celle du composé CeLSCM 37,5.

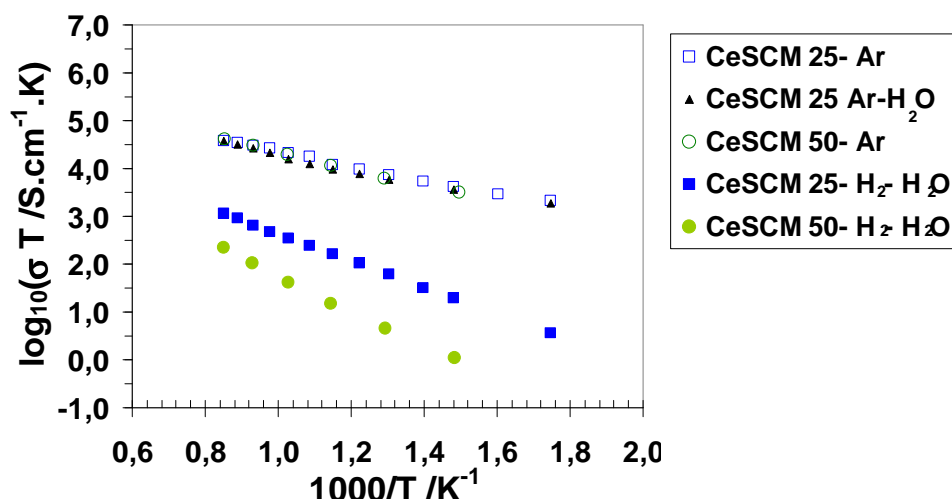


Figure IV- 11 : diagramme d'Arrhenius de la conductivité totale de CeSCM 25 et CeSCM 50 sous argon, argon humide dans le cas de CeSCM 25 et sous H_2 -3 % H_2O .

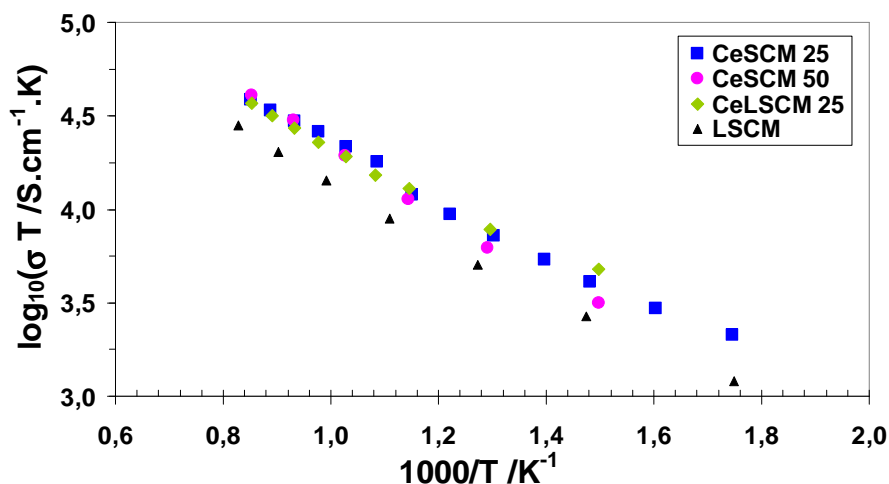


Figure IV- 12 : diagramme d'Arrhenius de la conductivité totale de CeSCM 25, CeSCM 50, LSCM et CeLSCM 25 sous argon.

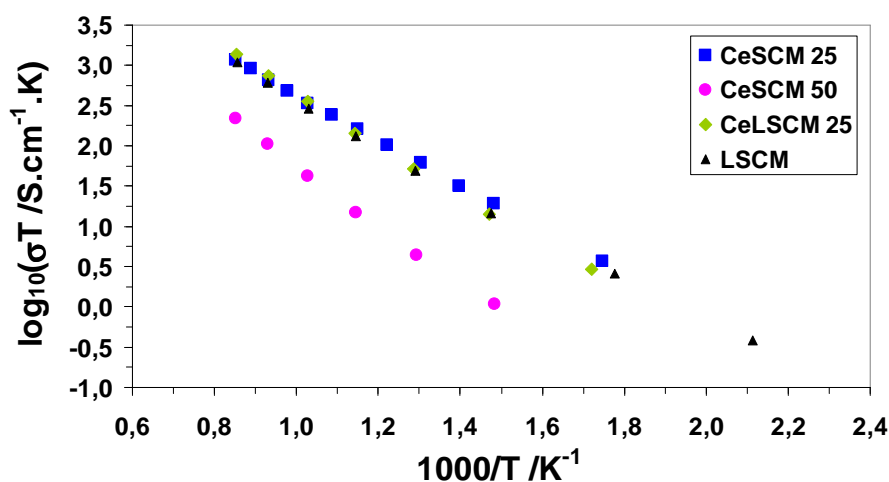


Figure IV- 13 : diagramme d'Arrhenius de la conductivité totale de CeSCM 25, CeSCM 50, LSCM et CeLSCM 25 sous H_2 -3 % H_2O .

Tableau IV- 9 : énergies d'activation et conductivités totales mesurées à 900 °C pour CeSCM 25, CeSCM 50 et CeLSCM 25.

	E_a / eV Argon	E_a / eV H_2 -3 % H_2O	σ / S.cm^{-1} Argon	σ / S.cm^{-1} H_2 -3 % H_2O
CeSCM 25	0,29	0,55	32,8	1,0
CeSCM 50	0,35	0,72	34,9	0,2
CeLSCM 25	0,23	0,61	32,5	1,2

VI Propriétés électrochimiques

Des composés de type $\text{Sr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_3$ ont été étudiés comme matériau de cathode pour SOFC [6,7], mais, à notre connaissance, une seule étude a été consacrée à l'utilisation de $(\text{Sr}_{0.7}\text{Ce}_{0.3})_{1-x}\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$ comme matériau d'anode [11]. Les caractérisations ont été entreprises en régime stationnaire (voltampérométrie) et en régime dynamique périodique (spectroscopie d'impédance complexe) selon les conditions définies au chapitre III. Des mesures de spectroscopie d'impédance complexe sous polarisation anodique ont été entreprises uniquement pour le composé CeSCM 25.

VI.1 Résistance série

Quelle que soit la teneur en cérium, la résistance série diminue avec la valeur de la pression partielle d'oxygène (Figure IV- 14), en accord avec le comportement électrique des composés étudiés (Figure IV- 11). A 900 °C, la surface effective de contact a été trouvée respectivement égale à $2,4 \cdot 10^{-5}$ et $3,3 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2$ pour les composés CeSCM 25 et CeSCM 50.

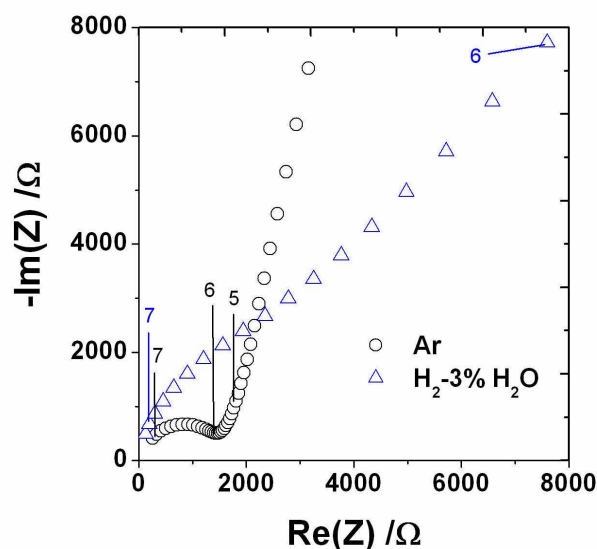
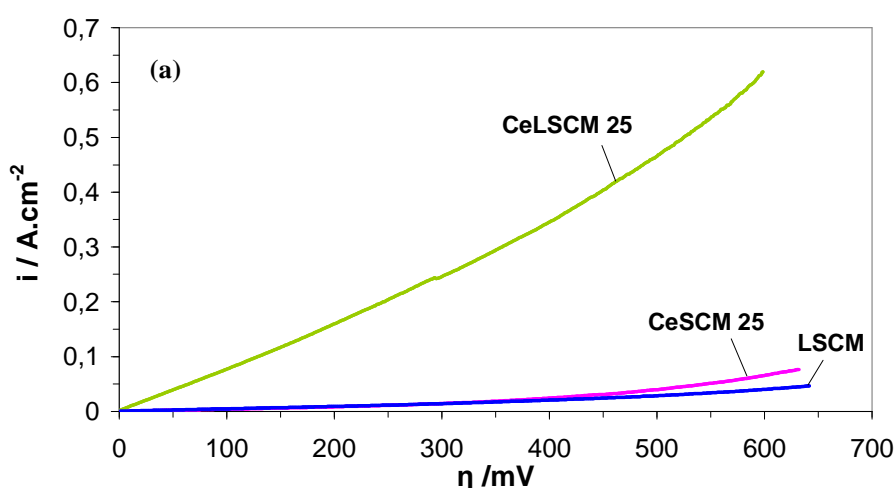


Figure IV- 14 : diagramme d'impédance haute fréquence de CeSCM 25 à 900 °C à l'équilibre (géométrie de type P).

VI.2 Voltampérométrie

Le remplacement du lanthane par le cérium ne permet pas d'améliorer notablement le comportement anodique à 900 °C (Figure IV- 15). A cette température, lorsque la surtension anodique vaut 0,5 V, la densité de courant obtenue est respectivement égale à 0,294 A.cm⁻², 1,742 A.cm⁻² et 0,209 A.cm⁻² pour LSCM, CeLSCM 25 et CeSCM 25 alors qu'elle n'est que de 0,076 A.cm⁻² pour CeSCM 50. L'augmentation de la teneur en cérium entraîne une dégradation du comportement anodique. Par contre, les performances de CeSCM 25 à 800 °C sont légèrement supérieures à celles obtenues pour LSCM.

Comme il l'a été décrit dans le chapitre III, la substitution partielle du lanthane par le cérium (CeLSCM 25) permet d'atteindre des propriétés plus intéressantes (0,460 A cm⁻² à 800 °C). Pour une teneur en strontium égale à 75 % (CeSCM 25), les densités de courant anodique sont légèrement inférieures à celles obtenues pour le composé $\text{Sr}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{Cr}_{0.9}\text{Mn}_{0.9}\text{O}_3$ [11]. Compte tenu de la similitude des conductivités électriques totales de CeLSCM 25 et de CeSCM 25 sous atmosphère réductrice (Figure IV- 13), les différents comportements observés ne peuvent être reliés principalement à cette contribution résistive. Par contre, la conductivité totale du composé CeSCM 50 étant inférieure à celles des autres matériaux dans les conditions choisies, l'influence de la conductivité sur le comportement ne peut plus être négligée [20,21,22].



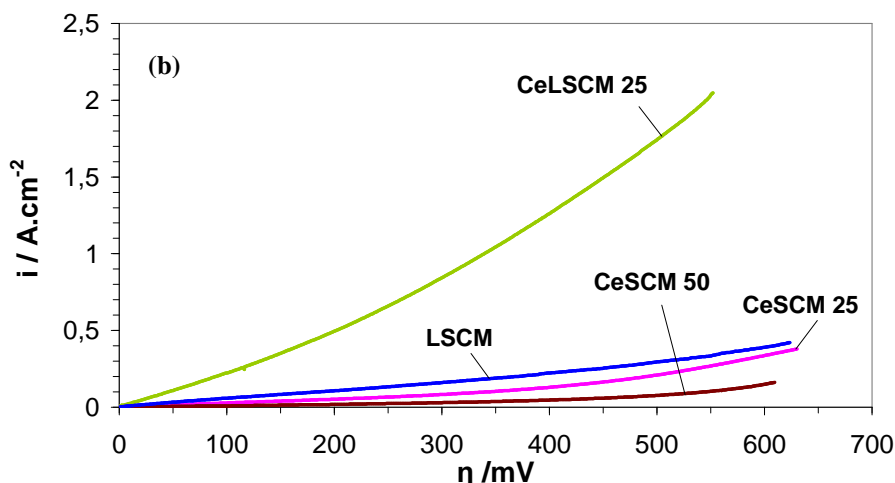


Figure IV- 15 : caractéristiques stationnaires à (a) 800 °C et (b) 900 °C sous H_2 - 3 % H_2O (géométrie de type P).

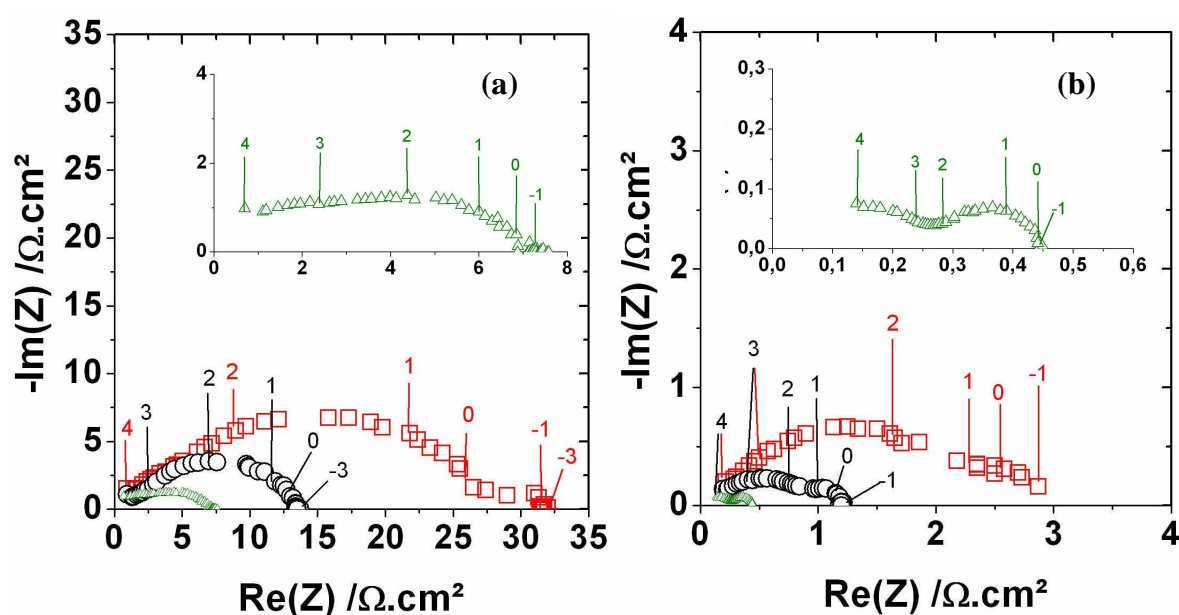
Si on considère que les sites actifs pour l'oxydation du combustible sont associés aux cations manganèse sur le site B de la structure pérovskite [23,24], le degré d'oxydation moyen du manganèse doit influencer le comportement anodique du matériau d'électrode (et plus précisément le transport volumique et l'échange surfacique de l'oxygène). Cette approche repose sur le fait que le chrome ne change pas de degré d'oxydation en fonction de la pression partielle d'oxygène dans la phase gazeuse. Dans les composés de type CeSCM, la substitution du strontium par le cérium entraîne la réduction d'une partie des cations Mn^{4+} en cations Mn^{3+} . Sous atmosphère réductrice, le degré d'oxydation moyen des cations manganèse doit être plus proche de (+III) dans le composé CeSCM 50 qu'il ne l'est dans le composé CeSCM 25. Une augmentation de la réductibilité des cations occupant les sites B dans $\text{La}_{1-y}\text{Ce}_y\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ a été également observé en présence de cérium [25].

La comparaison des comportements anodiques des composés CeLSCM 25 et CeSCM 25 permet de statuer sur l'effet de la substitution du lanthane par le cérium. En dépit d'une teneur en cations Mn^{3+} plus élevée dans CeSCM 25, qui devrait permettre de favoriser la réaction d'oxydation de l'hydrogène à la surface du matériau [26], cette substitution entraîne une augmentation de la différence d'électronégativité entre les cations situés sur les sites A et B de la structure cristalline et les anions oxygène ($\chi_{\text{La}} = 1,10$, $\chi_{\text{Sr}} = 0,95$ et $\chi_{\text{O}} = 3,44$). Ainsi, la mobilité de l'oxygène dans le volume du matériau diminue, ce qui entraîne un ralentissement de la cinétique d'oxydation de l'hydrogène. L'introduction d'une quantité de cérium ($\chi_{\text{Ce}} = 1,12$) plus importante (CeSCM 50) devrait permettre d'améliorer le transport volumique de

l'oxygène et son échange surfacique. Les résultats obtenus indiquent la contribution du collectage du courant à une limitation de la cinétique réactionnelle.

VI.3 Spectroscopie d'impédance complexe

La Figure IV- 16 présente les caractéristiques d'électrode du composé de référence LSCM et des composés CeSCM 25 et CeSCM 50 à l'équilibre. Pour le composé CeSCM 25, les diagrammes d'impédance expérimentaux obtenus à 800 °C et 850 °C n'ont pu être déconvolués précisément en deux contributions élémentaires comme cela est le cas à 900 °C (Figure IV- 16). D'autre part, la caractérisation électrique du composé CeSCM 50 n'a pu être réalisée à 850 °C bien qu'une déconvolution des diagrammes expérimentaux en deux contributions élémentaires ait pu être effectuée aux autres températures. Par conséquent, les évolutions thermiques seront uniquement exploitées en présence de trois points expérimentaux. L'observation d'une seule contribution décentrée par rapport à l'axe des réels peut être considérée comme représentative d'un seul phénomène décrit ou être due à deux contributions élémentaires de fréquences de relaxation très proches [27]. Des caractéristiques d'électrode d'allure géométrique similaire ont été enregistrées pour des électrodes ponctuelles de SrTiO_3 dopé par du niobium [28]. Compte tenu de l'incertitude élevée sur les valeurs des paramètres électriques associés à une déconvolution en deux contributions, les résultats correspondants n'ont pas été pris en compte dans ce travail.



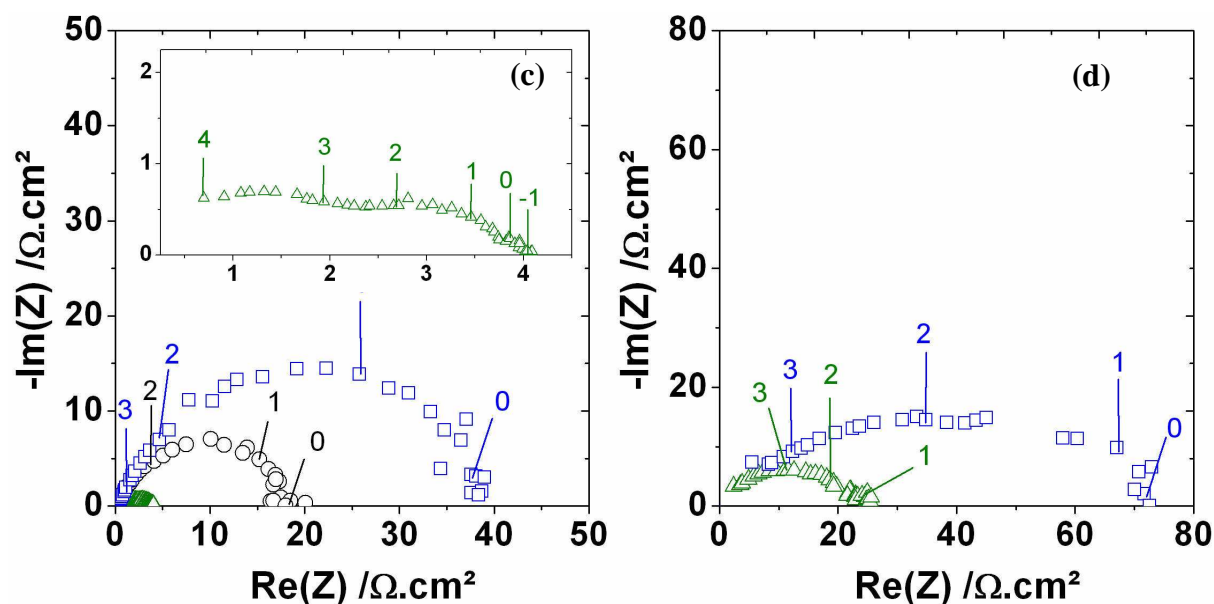


Figure IV- 16 : caractéristiques d'électrode à l'équilibre sous H_2 -3 % H_2O de (a) LSCM, (b) CeLSCM 25, (c) CeSCM 25 et (d) CeSCM 50 (géométrie de type P) à 800 °C (□), à 850 °C (O) et à 900 °C (Δ).

VI.4 Mesures à l'équilibre

A partir du diagramme d'Arrhenius des contributions résistives des caractéristiques d'électrode (Figure IV- 17), les énergies d'activation correspondantes ont pu être déterminées (Tableau IV- 10). En accord avec les résultats de l'étude voltampérométrie, l'absence de lanthane et la substitution du strontium par le cérium entraînent une augmentation de la résistance de polarisation et des contributions résistives élémentaires haute et basse fréquence (Tableau IV- 11). A 900 °C, la résistance de polarisation est respectivement égale à 7,6 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ et 0,49 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ pour LSCM et CeLSCM 25 alors qu'elle est de 23 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ pour CeSCM 50. A cette température, les valeurs des résistances haute et moyenne fréquence (respectivement 1,7 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ et 1,5 $\Omega \cdot \text{cm}^2$) pour CeSCM 25 sont approximativement égales à celles déterminées pour CeLSCM 25 à 800 °C. La dégradation observée s'accompagne d'une augmentation notable de l'énergie d'activation (Tableau IV- 11). La valeur de la résistance de polarisation du composé CeSCM 25 est proche de celle déterminée pour la contribution moyenne fréquence du composé CeLSCM 25 mais est supérieure à celles reportées dans la littérature pour des oxydes de structure pérovskite [20,28,29,30]. Cette valeur est proche de celle déterminée (mesures SIMS) pour le coefficient de diffusion de l'oxygène dans LSM [31]. Ce résultat n'est pas en désaccord avec un éventuel contrôle de la cinétique réactionnelle par le transport de l'oxygène.

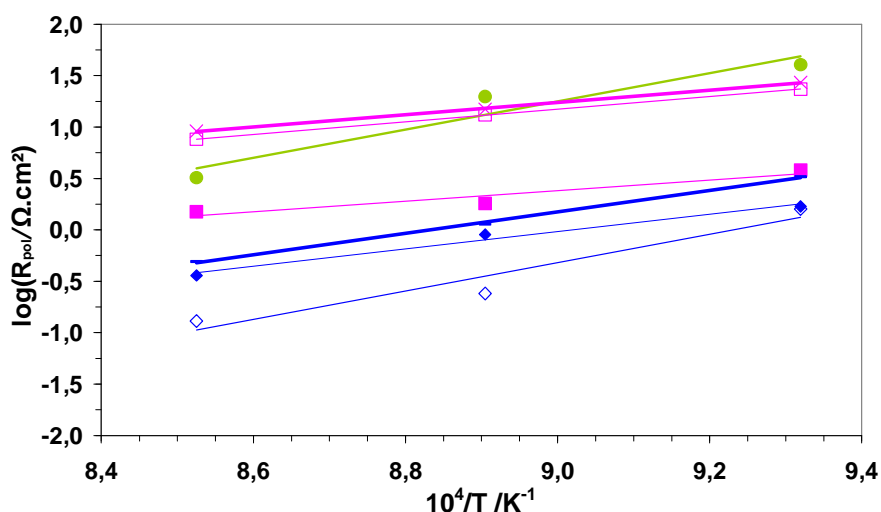


Figure IV- 17 : diagramme d'Arrhenius des résistances des contributions élémentaires de la caractéristique d'électrode et de la résistance de polarisation à l'équilibre sous H_2 -3 % H_2O (géométrie de type P) de CeLSCM 25 (◇) et LSCM (□). Les symboles pleins représentent les contributions HF et les symboles ouverts les contributions MF. Les résistances de polarisation de CeSCM 25 (○), CeLSCM 25 (-) et LSCM (x) sont également indiquées.

Tableau IV- 10 : énergie d'activation des résistances des contributions élémentaires de la caractéristique d'électrode et de la résistance de polarisation à l'équilibre sous H_2 -3 % H_2O (géométrie de type P).

	LSCM	CeLSCM 25	CeSCM 25
$E_a(R_{\text{HF}}) / \text{eV}$	1,02	1,67	/
$E_a(R_{\text{MF}}) / \text{eV}$	1,45	2,74	/
$E_a(R_{\text{pol}}) / \text{eV}$	1,38	2,07	2,72

L'évolution thermique des fréquences de relaxation des différentes contributions de la caractéristique d'électrode a permis de comparer les comportements décrits (Figure IV- 18). Pour les contributions accessibles expérimentalement, les valeurs obtenues sont proches de celles déterminées pour les composés de référence de l'étude entreprise (LSCM et CeLSCM 25). Selon toute vraisemblance, les origines des deux contributions observées sont de mêmes natures et dépendant moins de la nature des cations situés sur les sites A de la structure cristalline que leurs amplitudes respectives (Figure IV- 17). La nature du cation substitué au lanthane peut également influencer les valeurs des capacitances associées (Figure IV- 19). Bien que le nombre de points expérimentaux caractéristiques du comportement des composés

de type CeSCM soit faible, deux comportements particuliers peuvent être notés. La capacité et la fréquence de relaxation de la contribution basse fréquence du composé CeSCM 50 sont quasiment identiques à celles déterminées pour LSCM (Figure IV- 18 et Figure IV- 19). Ce résultat est en accord avec le comportement électrique correspondant de ces deux composés (Figure IV- 17). D'autre part, la valeur de la fréquence de relaxation de la contribution basse fréquence du composé CeSCM 25 est identique à celle déterminée pour le composé CeLSCM 25. La différence entre les composantes capacitatives associées provient d'une résistance plus élevée pour le composé CeSCM 25. Dans ces conditions, la contribution basse fréquence décrite pour ces différents composés peut être reliée à la même origine.

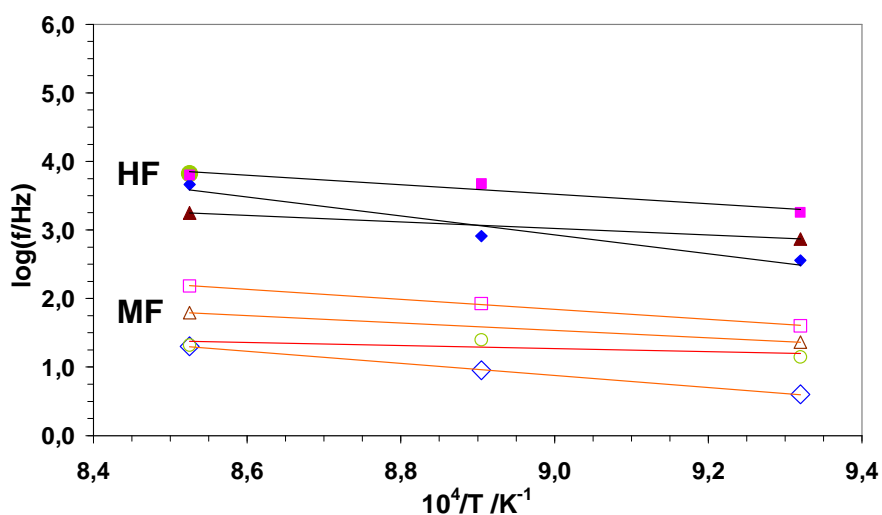


Figure IV- 18 : diagramme d'Arrhenius des fréquences de relaxation des contributions de la caractéristique d'électrode à l'équilibre sous H_2 -3% H_2O (géométrie de type P) de LSCM (\square), CeLSCM 25 (\diamond) et CeSCM 50 (Δ). Les symboles pleins correspondent aux contributions HF et les symboles ouverts aux contributions MF. Les valeurs obtenues à 900 °C pour CeSCM 25 (O) sont également reportées.

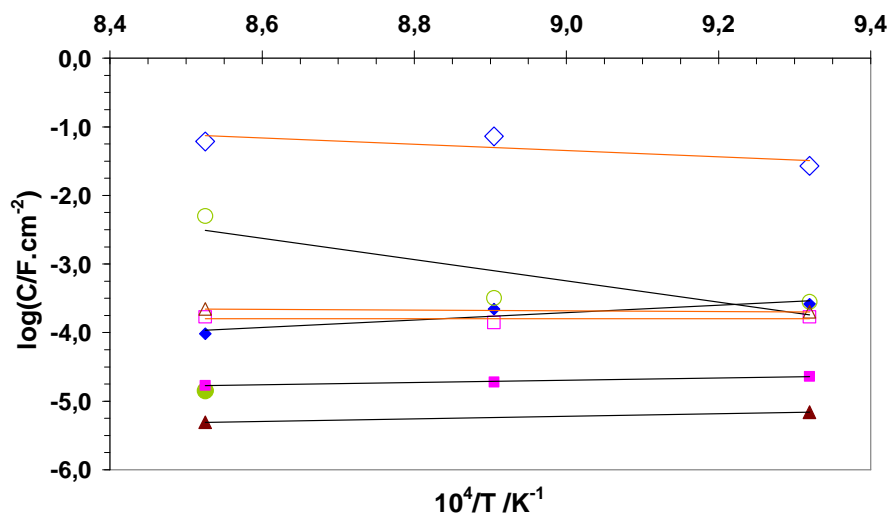


Figure IV- 19 : capacitances des contributions élémentaires de la caractéristique d'électrode à l'équilibre sous H_2 -3 % H_2O (géométrie de type P) de LSCM (□), CeLSCM 25 (◇), CeSCM 25 (○) et CeSCM 50 (△). Les symboles pleins correspondent aux contributions HF et les symboles ouverts aux contributions MF.

Pour les composés LSCM, CeLSCM 25 et CeSCM 25, la valeur de la capacitance de la contribution haute fréquence (entre 15 et 100 $\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$) est de l'ordre de grandeur de celles déterminées pour une capacité interfaciale [30,31]. Ce résultat est en accord avec les valeurs respectives des résistances et des fréquences correspondantes. Les valeurs de la capacité de la contribution haute fréquence déterminées pour le composé CeSCM 50 (de l'ordre de 5 $\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$) sont les plus faibles de l'ensemble de ce travail (Figure IV- 6). Ce comportement pourrait trouver son origine dans une contribution capacitive supplémentaire associée à l'interface électrode/collecteur de courant puisque la conductivité électrique totale de ce matériau est la plus faible dans les conditions expérimentales choisies [32]. Une contribution additionnelle décrites aux plus hautes fréquences atteintes a déjà été mise en évidence pour des composites LSCM/YSZ en présence de méthane [20] et pour le composé $\text{Sc}_{0.15}\text{Y}_{0.05}\text{Zr}_{0.62}\text{Ti}_{0.18}\text{O}_{1.9}$ en présence d'hydrogène [33]. La proximité des valeurs des capacités correspondantes doit conduire à une forte convolution de ces contributions dans le cas d'une électrode ponctuelle [31]. La faiblesse de la conductivité totale du composé CeSCM 50 peut effectivement altérer le collectage du courant et entraîner une contribution additionnelle dont le terme capacitif associé est de l'ordre de quelques $\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$. Cette hypothèse suppose que les deux capacités liées aux interfaces électrode/électrolyte et collecteur de courant/électrode soient associées en série. En l'absence de lanthane sur le site A, les valeurs de la capacitance de la contribution moyenne fréquence sont comprises entre 0,2 et 5 $\text{mF} \cdot \text{cm}^{-2}$ et sont compatibles avec l'existence

d'un processus d'adsorption de l'hydrogène à la surface du matériau d'électrode [28]. Comme le suggèrent Jiang et al. [20], l'amplitude d'un processus de diffusion volumique des lacunes d'oxygène pourrait dépendre de la stoechiométrie en oxygène du matériau. Les valeurs sont plus faibles que celles déterminées pour les composés de type CeLSCM. Le volume du matériau ne semble donc pas être prédominant dans le processus décrit, ce qui n'est pas en contradiction avec l'hypothèse d'un contrôle sur le phénomène décrit à moyenne fréquence.

VI.5 Mesures sous polarisation

En accord avec le comportement en régime stationnaire (Figure IV- 15), l'augmentation de la polarisation anodique se traduit par une diminution de la résistance de polarisation (Figure IV- 20). Ce comportement est similaire à ceux observés pour les composés de type LSCM et CeLSCM (chapitre III). Pour le composé CeSCM 25, cette diminution provient principalement d'une variation plus importante de l'amplitude de la contribution haute fréquence (Figure IV- 21). A 900 °C, les résistances des contributions haute et moyenne fréquence diminuent respectivement d'un facteur 21 et d'un facteur 1,6, ce qui correspond à une décroissance de la résistance de polarisation d'un facteur 3. A 800 °C, la résistance de polarisation diminue d'un facteur 8.

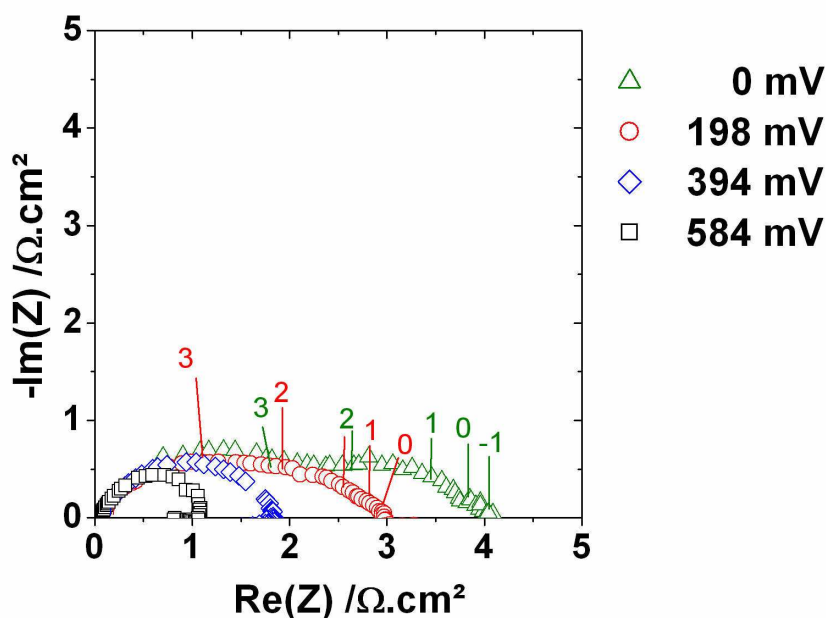


Figure IV- 20 : caractéristiques d'électrode de CeSCM 25 à 900 °C sous H_2 -3 % H_2O (géométrie de type P).

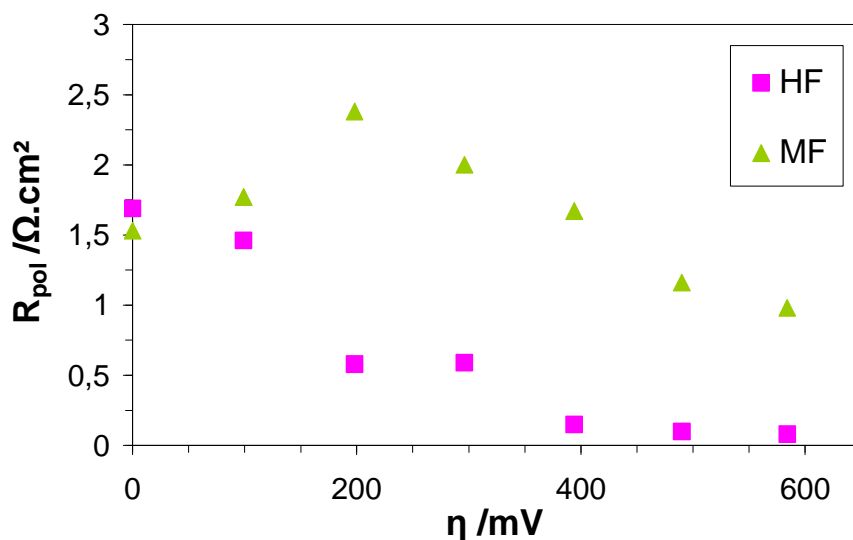


Figure IV- 21 : résistances des contributions élémentaires de la caractéristique d'électrode de CeSCM 25 à 900 °C sous H_2 -3 % H_2O (géométrie de type P).

Tableau IV- 11 : paramètres obtenus suite à la déconvolution des diagrammes d'impédance de CeSCM 25 sous polarisation à 900 °C sous H_2 -3% H_2O .

η /mV	R_{HF} / $\Omega.\text{cm}^2$	R_{MF} / $\Omega.\text{cm}^2$
0	1,69	1,53
99	1,46	1,77
198	0,58	2,38
296	0,59	2,00
394	0,15	1,67
490	0,10	1,16
584	0,08	0,98

La diminution de la résistance de polarisation et des résistances des contributions élémentaires, ainsi que leurs activations thermiques respectives, militent en faveur de l'implication d'une espèce chargée pour chacun des processus considérés (transfert de charge et adsorption).

VI.6 Conclusion

L'étude entreprise sur les composés de type CeSCM a permis de montrer en premier lieu que la nature des processus impliqués n'est pas fondamentalement modifiée lorsque le strontium est substitué par le cérium. Par contre, l'absence de lanthane sur les sites A de la structure pérovskite pénalise le comportement anodique du matériau d'électrode.

VII Conclusions

L'influence de l'état d'oxydation du cérium a été étudiée en se basant sur un matériau de composition proche de LSCM, CeS(C)M. Trois compositions ont été synthétisées par voie citrate nitrate : CeSM 25 ($\text{Ce}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}\text{MnO}_3$), CeSCM 25 ($\text{Ce}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$) et CeSCM 50 ($\text{Ce}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$). La structure de CeSM 25 est tétragonale. La substitution de 50 % du manganèse par du chrome (CeSCM 25) entraîne une augmentation de la symétrie, la structure devenant cubique. L'augmentation de la teneur en cérium (CeSCM 50) rétablit la structure tétragonale.

L'étape de mise en forme ne peut pas être réalisée sous air parce qu'il y a formation de phases secondaires, notamment de cérine. Un test de réactivité avec YSZ réalisé sur CeSCM 50 sous argon a également montré que le matériau d'électrode et l'électrolyte réagissent pour former SrZrO_3 . Ces résultats indiquent que l'étape d'adhésion du matériau sur une membrane de YSZ s'avère délicate. L'utilisation de ce matériau comme électrode poreuse de grande surface nécessite la mise en oeuvre d'une couche intermédiaire ou d'une membrane d'électrolyte (par exemple, à base de cérine).

La stabilité chimique en conditions de fonctionnement d'électrode à hydrogène pour SOFC a été vérifiée pour les trois compositions. CeSM se décompose sous 2 % H_2 - 3 % H_2O -Ar, alors que la substitution du manganèse par du chrome stabilise la structure. Par contre, en conditions très réductrices, CeSCM 25 et CeSCM 50 commencent également à se décomposer.

Des mesures de conductivité électriques totales sur des barreaux denses de CeSCM 25 et CeSCM 50 ont été réalisées sous différentes atmosphères. Les résultats obtenus montrent que ces matériaux sont des semi-conducteurs de type p. Les conductivités sont très proches sous argon (respectivement 32,8 et 34,9 S.cm^{-1} pour CeSCM 25 et CeSCM 50 sous Ar sec à 900 °C), ce qui est du même ordre de grandeur que celle de CeLSCM 25 (32,5 S.cm^{-1}) et plus

élevé que la conductivité de LSCM ($18,3 \text{ S.cm}^{-1}$). Par contre, sous H_2 -3 % H_2O la conductivité de CeSCM 25 est semblable à celles de CeLSCM 25 et LSCM (environ 1 S.cm^{-1} à 900°C), et celle de CeSCM 50 est très faible ($0,2 \text{ S.cm}^{-1}$ à 900°C).

La nature des processus impliqués n'est pas fondamentalement modifiée lorsque le strontium est substitué par le cérium. Par contre, l'absence de lanthane sur les sites A de la structure pérovskite pénalise le comportement anodique du matériau d'électrode. Une teneur plus élevée en cations Ce^{4+} ne permet donc pas d'améliorer l'activité électrocatalytique de ce type de matériau. Les effets liés aux états d'oxydation des cations sont surpassés par les différences d'électronégativité entre les cations situés sur les sites A et B de la structure cristalline et les anions oxygène, qui entraîne une diminution de la mobilité de l'oxygène dans le volume du matériau, et par conséquent un ralentissement de la cinétique d'oxydation de l'hydrogène. De plus dans le cas de CeSCM 50, l'introduction d'une quantité de cérium plus importante devrait permettre d'améliorer le transport volumique de l'oxygène et son échange surfacique, mais les résultats obtenus indiquent la contribution du collectage du courant à la cinétique réactionnelle.

Références

- [1] Z. Zeng, M. Greenblatt, M. Croft, *Physical Review B*, 63 (2001) 224410- 1-10.
- [2] P. Mandal, A. Hassen, A. Loidl, *Physical Review B*, 69 (2004) 224418 1-6.
- [3] W.J. Lu, Y.P. Sun, X.B. Zhu, W.H. Song, J.J. Du, *Physics Letters A*, 349 (2006) 388-392.
- [4] H.Y. Wu, K.Q. Ruan, S.L. Huang, Z.M. Lv, L.Z. Cao, *Solid State Communications*, 141 (2007) 198-202.
- [5] V.V. Kharton, A.P. Viskup, I.P. Mazorau, E.N. Naumovich, *Materials Letters*, 57 (2003) 3017-3021.
- [6] S. Hashimoto, H. Iwahara, *Materials Research Bulletin* 35 (2000) 2253-2262.
- [7] S. Hashimoto, H. Iwahara, *Journal of Electroceramics*, 4 (2000) 225-231.
- [8] P.D. Battle, T.C. Gibb, C.W. Jones, *Journal of Solid State Chemistry*, 74 (1988) 60-66.
- [9] T. Negas, R.S. Roth, *Journal of Solid State Chemistry*, 1 (1970) 409-418.
- [10] K. Kuroda, N. Ishizawa, N. Mizutani, M. Kato, *Journal of Solid State Chemistry*, 38 (1981) 297-299.
- [11] A.A. Yaremchenko, A.V. Kovalevsky, V.V. Kharton, *Solid State Ionics*, 179 (2008) 2181-2191.
- [12] B.J. Kennedy, P.J. Saines, Q.D. Zhou, Z.M. Zhang, M. Matsuda, M. Miyake, *Journal of Solid State Chemistry*, 181 (2008) 2639-2645.
- [13] S.M. Plint, P.A. Connor, S. Yao, J.T.S. Irvine, *Solid State Ionics*, 177 (2006) 2005-2008.
- [14] C. Brugnoni, U. Ducati, C. Chemelli, M. Scagliotti, G. Chiodelli, *Solid State Ionics*, 76 (1995) 183-188.
- [15] M. Al Daroukh, V.V. Vashook, H. Ullmann, F. Tietz, I. Arul Raj, *Solid State Ionics*, 158 (2003) 141-150.
- [16] M. Zahid, I. Arul Raj, F. Tietz, P. Lersch, D. Stöver, in: S.C. Singhal, J. Mizusaki (Eds.), *Proc. 9th Int. Symp. Solid Oxide Fuel Cells (SOFC-IX)*, Quebec, Canada, 15-20 May 2005, p. 1708-1716.

- [17] V.V. Kharton, E.V. Tsipis, I.P. Marozau, A.P. Viskup, J.R. Frade, J.T.S. Irvine, *Solid State Ionics*, 178 (2007) 101-103.
- [18] E. Caspi, M. Adveed, S. Short, J.D. Jorgensen, *Physical Review B*, 69 (2004) 104402-104419.
- [19] B. Raveau, A. Maignan, C. Martin, M. Hervieu, *Chemistry of Materials*, 10 (1998) 2641-2652.
- [20] S.P. Jiang, X.J. Chen, S.H. Chan, J.T. Kwok, K.A. Khor, *Solid State Ionics*, 177 (2006) 149-157.
- [21] S. Tao, J.T.S. Irvine, *Journal of the Electrochemical Society*, 151 (2004) A497-A503.
- [22] S. Primdahl, M. Mogensen, *Solid State Ionics*, 152-153 (2002) 597-608.
- [23] M. Van den Bossche, S. Mc Intosh, *Journal of Catalysis*, 255 (2008) 313-323.
- [24] S.W. Tao, J.T.S. Irvine, S.M. Plint, *Journal of Physical and Chemistry B*, 110 (2006) 21771-21776.
- [25] B. Levasseur, S. Kaliaguine, *Applied Catalysis B: Environmental*, 88 (2009) 305-314.
- [26] J. Wan, J.H. Zhu, J.B. Goodenough, *Solid State Ionics*, 177 (2006) 1211-1217.
- [27] L. Dessemond, Thèse, Grenoble, 1992.
- [28] Q.X. Fu, F. Tietz, D. Stöver, *Journal of the Electrochemical Society*, 153 (2006) D74-D83.
- [29] P. Blennow, K.K. Hansen, L.R. Wallenberg, M. Mogensen, *Solid State Ionics*, 180 (2009) 63-70.
- [30] E.S. Raj, J.A. Kilner, J.T.S. Irvine, *Solid State Ionics*, 177 (2006) 1747-1752.
- [31] D. Kek, M. Mogensen, S. Pejovnik, *Journal of the Electrochemical Society*, 148 (2001) A 878-A886.
- [32] S. Primdahl, M. Mogensen, *Solid State Ionics*, 152-153 (2002) 597-608.
- [33] S. Tao, J.T.S. Irvine, *Journal of the Electrochemical Society*, 151 (2004) A497-A503.

Chapitre V :
Substitution de Sr par Ba dans LSCM
—
Effet de la basicité de la structure sur les propriétés
électrochimiques

I Introduction

La basicité des oxydes de baryum se traduit par une réactivité plus prononcée avec les molécules acides ou amphotères telles que l'eau ou le CO_2 . Dans le but d'étudier l'influence de la basicité sur les propriétés anodiques de solutions solides à base de LSCM, le strontium a été substitué partiellement ou totalement par du baryum.

Dans la théorie de Brönsted-Lowry, l'espèce transférée entre l'acide et la base est le proton. Une définition a été proposée par Lux puis élargie par Flood pour décrire les systèmes aprotiques, notamment dans le cas des sels fondus. Ce concept s'appuie sur l'ion oxyde (O^{2-}) comme espèce transférée. Une base est un donneur d'ion oxyde. Par exemple, CaO est une base et donne l'anhydride basique $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dans l'eau :



Un acide est un accepteur d'ion oxyde, comme SiO_2 :



La réaction suivante peut alors se produire dans les liquides inorganiques à haute température :



L'avantage de cette définition est de permettre directement une discussion et une classification des oxydes en terme de comportement acido-basique. Une échelle numérique du caractère acido-basique des oxydes binaires a été créée par analogie avec l'échelle d'électronégativité de Pauling [1]. Cette échelle peut être utilisée pour prévoir les enthalpies standards de formation de composés binaires à 25°C suivant l'équation :

$$\Delta H_f^0 = -Fn(X_A - X_B)^2 \quad [\text{V.3}]$$

où ΔH_f^0 est l'enthalpie standard de formation, F la constante de Faraday, n le nombre d'équivalents dans la formule du composé et X_i l'électronégativité de Pauling de l'élément i .

Selon l'échelle de Smith [2], un paramètre acido-basique a peut être évalué pour chaque oxyde. Ce paramètre peut être utilisé pour prévoir l'enthalpie standard de combinaison à 25°C d'oxydes binaires pour former des oxo-sels suivant l'équation :

$$\Delta H_{\text{comb}}^0 = -(a_A - a_B)^2 \quad [\text{V.3}]$$

où ΔH_{comb}^0 est la variation d'enthalpie standard par mole d'ion oxygène transféré de l'oxyde basique B à l'oxyde acide A , et a_i le paramètre acido-basique de Smith de l'oxyde i considéré.

Smith a arbitrairement choisi de référencer les paramètres a par rapport à $a_{\text{H}_2\text{O}} = 0$. Lorsque $a < 0$, les oxydes tendent à être basiques ou amphotères, et lorsque $a > 0$, les oxydes tendent à être acides. L'oxyde de baryum a donc un caractère purement basique (tableau V-1).

Tableau V- 1 : exemples de paramètres a calculés lors de la réaction avec l'eau.

Oxyde	$a / \text{kJ.mol}^{-1}$
CrO_3	6,6
ZrO_2	0,1
H_2O	0
MnO	-4,8
La_2O_3	-6,1
CaO	-7,5
SrO	-9,4
BaO	-10,8
Cs_2O	-15,2

Le comportement acido-basique d'un oxyde utilisable comme matériau d'électrode peut être résumé de la façon suivante : la basicité d'un matériau définit l'équilibre de dissociation de la molécule d'eau en surface du matériau d'électrode. Un matériau d'électrode plus basique devrait donc faciliter la réaction de dissociation de la molécule d'eau dans le cas d'un électrolyseur à haute température de la vapeur d'eau. Dans le cas d'une anode de SOFC fonctionnant sous méthane, on peut également imaginer que la vapeur d'eau ou le CO_2 produits puissent plus facilement aider au reformage du gaz.

De nombreux composés de type $\text{BaMnO}_{3-\delta}$ peuvent être stabilisés pour différentes valeurs de δ [3,4,5,6,7]. A haute température, la structure de BaMnO_3 est hexagonale de groupe d'espace $\text{P6}_3/\text{mmc}$ [4]. Il a été établi que la substitution du manganèse de BaMnO_3 par un cation de taille et d'état d'oxydation différents est susceptible d'entraîner la formation de nouveaux composés [8,9,10,11]. Une liste non exhaustive est donnée dans le tableau V-2.

Tableau V- 2 : données structurales pour le système Ba-Mn-O.

Composé	Groupe d'espace	Paramètres de maille / Å	Référence
BaMnO ₃	P6 ₃ / mmc	a = 5,6991 (2), c = 4,8148(2)	[3]
BaMnO ₃	P6 ₃ / mmc	a = 5,669, c = 9,38	[4]
Ba ₃ NdMn ₂ O ₉	R $\bar{3}$ mc(166)	a = 5,8, c = 28,6	[8]
Ba(Ti _{1/2} Mn _{1/2})O ₃	R $\bar{3}$ mc	a = 5,13965(2), c = 27,91860(15)	[9]
Ba ₄ CeMn ₃ O ₁₂	R $\bar{3}$ mc	a = 5,7980(1), c = 28,6070(8)	[10]
Ba ₄ PrMn ₃ O ₁₂	R $\bar{3}$ mc	a = 5,7943(1), c = 28,5716(3)	
Ba ₇ Ca ₂ Mn ₅ O ₂₀	R $\bar{3}$ mc	a = 5,8207(2), c = 51,359(1)	[11]

Le système Ba-Mn-O semble accepter de nombreuses substitutions. Le strontium de LSCM a été partiellement ou totalement substitué par du baryum afin d'obtenir les composés référencés LBSCM et LBCM (tableau V-3).

Tableau V- 3 : composés de type La_{0,75}Ba_xSr_{0,25-x}Cr_{0,5}Mn_{0,5}O₃.

Taux de substitution	Formule	Dénomination
10	La _{0,75} Ba _{0,1} Sr _{0,15} Cr _{0,5} Mn _{0,5} O ₃	LBSCM
25	La _{0,75} Ba _{0,25} Cr _{0,5} Mn _{0,5} O ₃	LBCM

II Caractérisation structurale

Les composés LBSCM et LBCM ont été calcinés sous argon afin d'éviter la formation de chromates et de manganates de baryum. Les poudres correspondantes ont été synthétisées par voie citrate nitrate. Les poudres destinées à l'affinement des paramètres de maille ont été calcinées à 1500 °C pendant 10 h sous argon. Ces affinements ont été réalisés dans le groupe d'espace R $\bar{3}$ c en s'appuyant sur les données obtenues avec le composé de référence LSCM. Les affinements pour LBCM et LBSCM sont présentés sur les figures V-1 et V-2 et les données cristallographiques correspondantes sont données dans les tableaux V-4 et V-5.

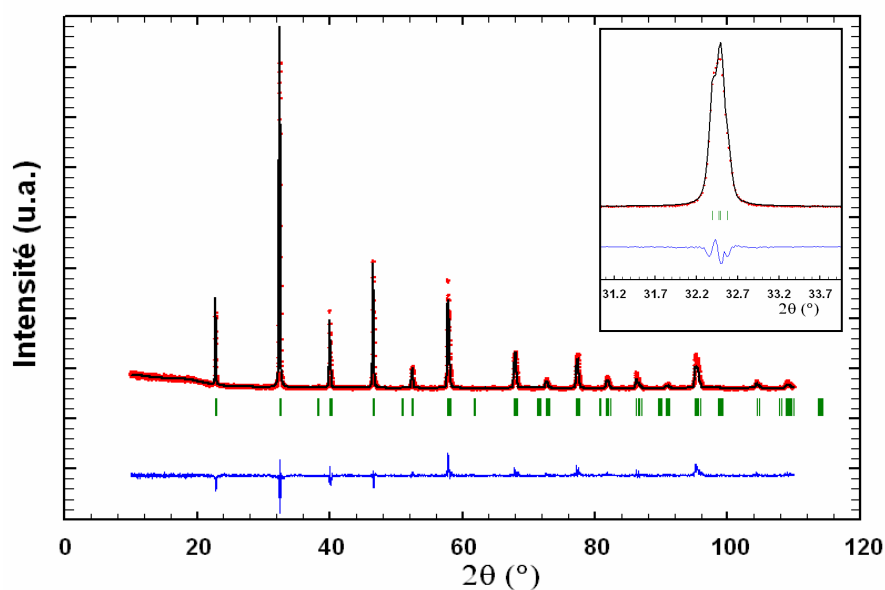


Figure V- 1 : affinement de la structure pour LBCM calciné sous argon (1500 °C pendant 10 h). Les diffractogrammes observé et calculé sont respectivement représentés par les points (.) et la ligne continue (—). La ligne continue du bas représente la différence entre ces deux diffractogrammes, et les traits verticaux (|) indiquent les positions des réflexions de Bragg.

Tableau V- 4 : données cristallographiques et facteurs de confiance issus de l’affinement pour LBCM. Les valeurs des B_{iso} et des taux d’occupation ont été fixées (à 1 pour les taux d’occupation).

Symétrie cristalline : Rhomboédrique			Groupe d'espace : $R\bar{3}c$	
$a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$				
Multiplicité générale : 36			$Z = 6$	
$a = 5,5236(4) \text{ \AA}$		$c = 13,466(1) \text{ \AA}$		
$V = 355,83(6) \text{ \AA}^3$		Densité théorique = $6,51 \text{ g.cm}^{-3}$		
$\sigma_{\text{cor}} = 3,0$	$\chi^2 = 2,00$	$R_{\text{Bragg}} : 13,6\%$	$R_p : 11,8\%$	$R_{\text{wp}} : 15,5\%$ $R_{\text{exp}} : 10,93\%$
Atome	x	y	z	multiplicité
La	0	0	0,25	6
Ba	0	0	0,25	6
Cr	0	0	0	6
Mn	0	0	0	6
O	0,468(6)	0	0,25	18

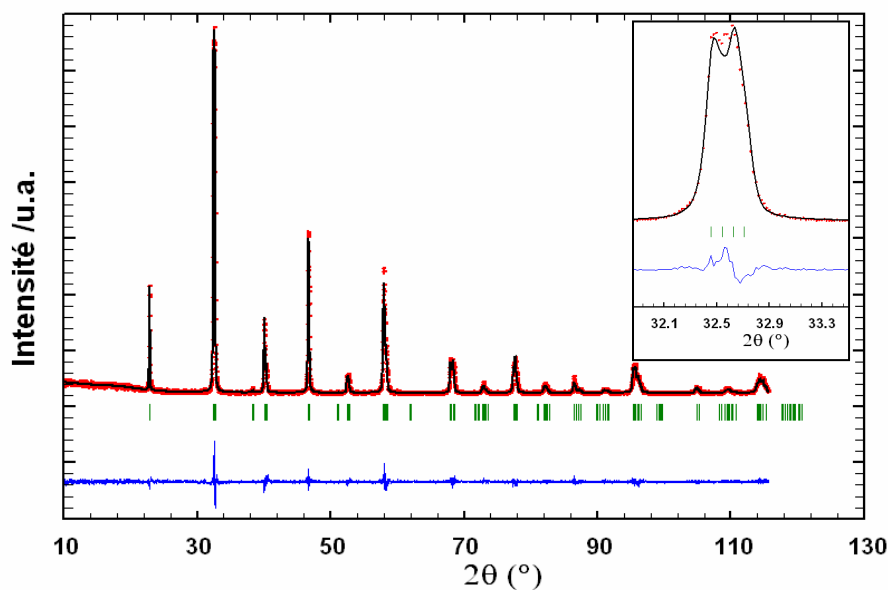


Figure V- 2 : affinement de la structure pour LSBCM calciné sous argon (1500 °C pendant 10 h). Les diffractogrammes observé et calculé sont respectivement représentés par les points (.) et la ligne continue (—). La ligne continue du bas représente la différence entre ces deux diffractogrammes, et les traits verticaux (|) indiquent les positions des réflexions de Bragg.

Tableau V- 5 : données cristallographiques et facteurs de confiance issus de l’affinement pour LBSCM.

Symétrie cristalline : Rhomboédrique			Groupe d'espace : $R\bar{3}c$		
$a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$					
Multiplicité générale : 36			$Z = 6$		
$a = 5,5124(1) \text{ \AA}$		$c = 13,4013(5) \text{ \AA}$			
$V = 352,66(2) \text{ \AA}^3$		Densité théorique = $6,51 \text{ g.cm}^{-3}$			
$\sigma_{\text{cor}} = 1,7$	$\chi^2 = 1,35$	$R_{\text{Bragg}} : 4,88\%$	$R_p : 20,4\%$	$R_{\text{wp}} : 21,7\%$	$R_{\text{exp}} : 18,18\%$
Atome	x	y	z	multiplicité	τ_{occ}
La	0	0	0,25	6	1
Ba	0	0	0,25	6	1
Sr	0	0	0,25	6	1
Cr	0	0	0	6	1
Mn	0	0	0	6	1
O	0,458(2)	0	0,25	18	0,95(2)

Dans les conditions expérimentales choisies, la substitution partielle ou totale du strontium par le baryum n'entraîne aucune modification de la structure cristalline. Par contre, les paramètres de maille a et c , et donc le volume de la maille cristalline, sont des fonctions croissantes de la teneur en baryum (tableau V-6). La variation observée est liée au rayon ionique des cations Ba^{2+} qui est nettement plus élevé que celui de Sr^{2+} pour une coordinence égale à 12 [12].

Tableau V- 6 : paramètres de maille pour LBCM, LBSCM et LSCM synthétisés sous argon (1500 °C pendant 10 h).

	LSCM	LBSCM	LBCM
	$La_{0,75}Sr_{0,25}Cr_{0,5}Mn_{0,5}O_3$	$La_{0,75}Ba_{0,1}Sr_{0,15}Cr_{0,5}Mn_{0,5}O_3$	$La_{0,75}Ba_{0,25}Cr_{0,5}Mn_{0,5}O_3$
Groupe d'espace	$R\bar{3}c$	$R\bar{3}c$	$R\bar{3}c$
$a / \text{\AA}$	5,5031(1)	5,5124(1)	5,5236(2)
$c / \text{\AA}$	13,3448(4)	13,4013(5)	13,4669(7)
$V / \text{\AA}^3$	349,99(2)	352,66(2)	355,83(3)

III Stabilité des matériaux

III.1 Stabilité chimique

La stabilité chimique des composés LBSCM et LBCM a été évaluée en exposant les poudres à des atmosphères gazeuses oxydantes et réductrices à 900 °C pendant 48 heures : l'air, 2 % H_2 -20 % H_2O -Ar et 2 % H_2 -Ar. Les diffractogrammes ont été enregistrés dans les mêmes conditions que précédemment. Les figures V-3 et V-4 présentent les parties des diffractogrammes correspondant aux pics les plus intenses. Les résultats complets des affinements sont présentés en Annexe 5. Quelle que soit l'atmosphère considérée, aucune phase additionnelle n'a été détectée, bien qu'une phase de type $BaCr_2O_4$ soit envisageable en présence de baryum [13]. Ce résultat indique que la substitution du strontium par le baryum permet de stabiliser LSCM en milieu très réducteur pour lequel une phase de type Ruddlesden Popper avait été mise en évidence dans les mêmes conditions (chapitre III).

De même que pour LSCM, la structure de LBCM et LBSCM reste rhomboédrique sous air et sous 2 % H_2 -20 % H_2O -Ar (atmosphère référencée H_2/H_2O) (tableau V-7). Par

contre, elle devient cubique sous 2 % H_2 -Ar (atmosphère référencée H_2/Ar). En présence de baryum et sous atmosphère réductrice, la symétrie est plus élevée que dans le cas de LSCM (orthorhombique). Cette augmentation de symétrie de la structure cristalline pourrait expliquer la stabilisation de la phase. Les résultats indiquent que les composés à base de LSCM contenant du baryum doivent être stables dans une atmosphère réductrice, comme dans le compartiment anodique d'une SOFC.

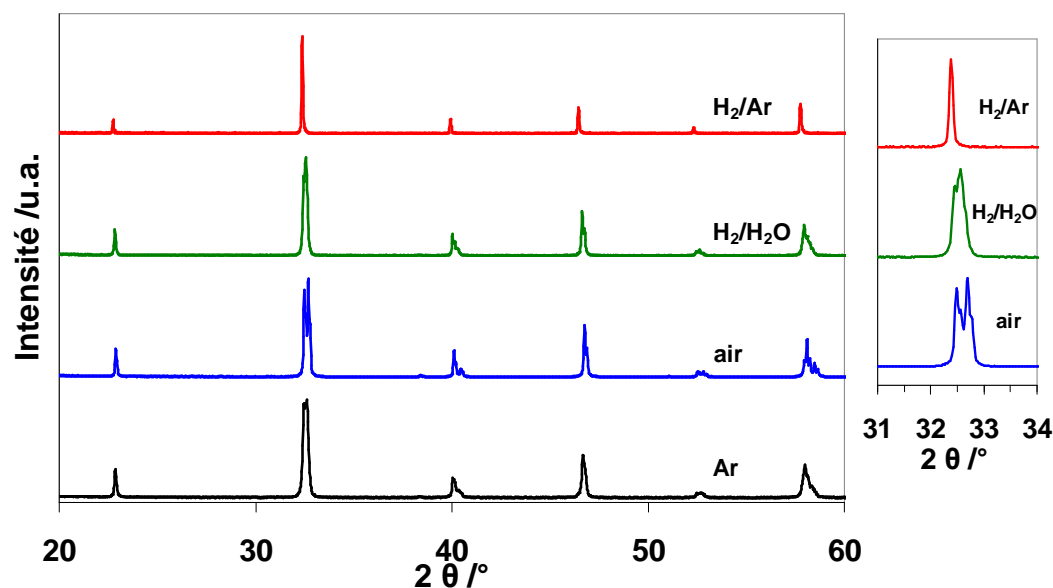


Figure V- 3 : diffractogrammes enregistrés pour LBSCM en fonction de l'atmosphère gazeuse. Le diffractogramme de LBSCM après synthèse sous argon est également présenté.

Afin de pouvoir comparer l'évolution des paramètres cristallins des composés étudiés en fonction de l'atmosphère gazeuse, le volume équivalent en maille unitaire cubique a été calculé, et son évolution est donnée par rapport aux paramètres obtenus après synthèse sous argon.

Tableau V- 7 : paramètres de maille de LBSCM en fonction de l'atmosphère gazeuse.

	LBSCM	LBSCM air	LBSCM $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$	LBSCM H_2/Ar
Groupe d'espace	$\text{R}\bar{3}\text{c}$	$\text{R}\bar{3}\text{c}$	$\text{R}\bar{3}\text{c}$	$\text{Pm}\bar{3}\text{m}$
$a / \text{\AA}$	5,5120(2)	5,5075(1)	5,5155(1)	3,90508(8)
$c / \text{\AA}$	13,3999(7)	13,3669(3)	13,4287(4)	3,90508(8)
$V / \text{\AA}^3$	352,58(3)	351,13(1)	353,79(2)	59,551(1)

$V_{eq} / \text{\AA}^3$	58,763(5)	58,522(2)	58,96(3)	-
$\Delta V \%$	-	-0,14	0,11	0,44

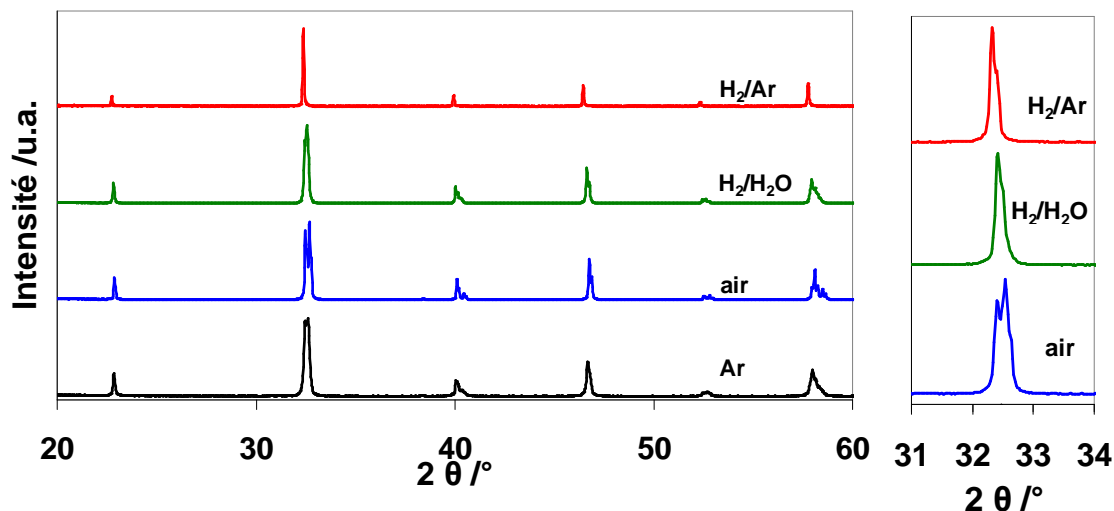


Figure V- 4 : diffractogrammes enregistrés pour LBCM en fonction de l'atmosphère gazeuse. Le diffractogramme enregistré pour LBCM après synthèse sous argon est également présenté.

Tableau V- 8 : paramètres de maille de LBCM en fonction de l'atmosphère gazeuse.

	LBCM	LBCM air	LBCM H ₂ /H ₂ O	LBCM H ₂ /Ar
	$R\bar{3}c$	$R\bar{3}c$	$R\bar{3}c$	$Pm\bar{3}m$
$a / \text{\AA}$	5,5227(2)	5,5212(2)	5,5297(3)	3,9160(2)
$c / \text{\AA}$	13,4632(6)	13,4356(4)	13,542(2)	3,9160(2)
$V / \text{\AA}^3$	355,62(2)	354,70(2)	358,61(7)	60,053(5)
$V_{eq} / \text{\AA}^3$	59,27(1)	59,12(1)	59,77(1)	-
$\Delta V/\%$	-	-0,08	0,28	0,44

La diminution de la pression partielle en oxygène entraîne une augmentation des paramètres de maille des solutions solides contenant du baryum. Cette variation peut être expliquée par la réduction progressive des cations Mn^{4+} présents sous atmosphère oxydante en Mn^{3+} ($r(Mn^{4+}) = 67 \text{ pm}$, $r(Mn^{3+}) = 78,5 \text{ pm}$).

III.2 Réactivité chimique

La réactivité chimique de LBCM a été déterminée après frittage à 1250 °C sous argon pendant 4 heures d'un mélange de poudres de LBCM et YSZ (50 %/50 % en masse). Comme

le montre le diffractogramme de la figure V-7, le zirconate de baryum BaZrO_3 se forme dans les conditions expérimentales choisies. Ce résultat indique que la compatibilité chimique de LBCM avec YSZ est plutôt faible. Le produit de réactivité BaZrO_3 entre un matériau d'électrode contenant du baryum et YSZ a déjà été décrit dans la littérature [14]. Par contre, comme le matériau est stable sous air à 900 °C, il serait intéressant de réaliser ce test sous air.

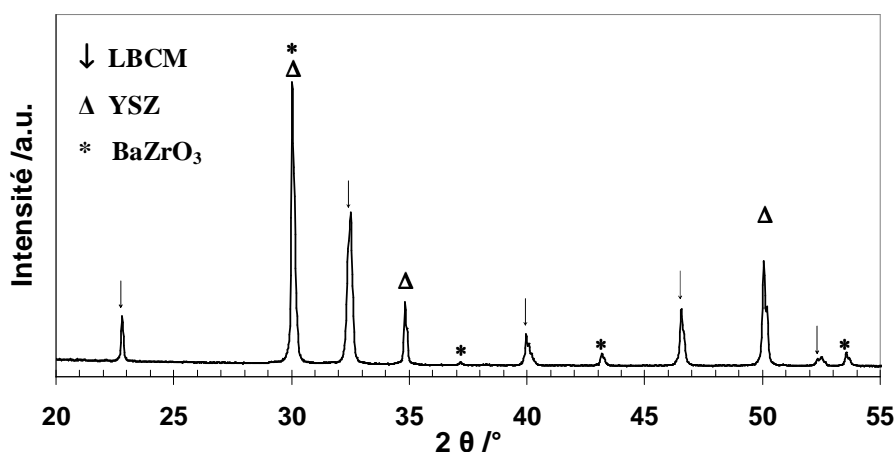


Figure V- 5 : diffractogramme enregistré pour le mélange LBCM/YSZ fritté sous argon (1250 °C - 4 h).

IV Conductivité électrique

La méthode de mesure quatre points (chapitre II) a été mise en oeuvre pour déterminer la conductivité totale des composés dans lesquels le strontium a été partiellement (LSBCM) ou totalement substitué (LBCM) par du baryum dans le composé de référence LSCM. Aucune hystérésis n'a été observée au cours d'un cycle thermique et la stabilité des composés étudiés en fonction de la composition de la phase gazeuse a permis d'effectuer les caractérisations électriques sous air, argon, argon humide (3 % H_2O) et hydrogène humide (3 % H_2O). Les valeurs expérimentales de conductivité ont été corrigées de l'effet de porosité [15]. Dans la gamme de températures expérimentales, les variations observées ont été identifiées à des lois affines et les énergies d'activation correspondantes sont données dans le Tableau V- 9. Quelles que soient le matériau et la composition de la phase gazeuse, ces valeurs sont en accord avec la prédominance d'un processus de semi-conduction de type polaronique, compte tenu de leurs similitudes avec celles déterminées pour les solutions solides de type CeLSCM (chapitre III) et CeSCM (chapitre IV). Comme pour ces composés, la diminution importante

de la conductivité totale (Tableau V- 10) et l'augmentation de l'énergie d'activation correspondante sous atmosphère réductrice traduisent un processus de semi-conduction de type p (Figure V- 6). Par contre, les mesures électriques enregistrées sous argon sec ou humide par rapport à l'air indiquent une augmentation de la conductivité totale du matériau en présence de baryum alors qu'aucune variation de ce type n'a été mise en évidence pour le composé de référence LSCM (Figure V- 7). Pour LSCM, entre Ar sec et humide, il y a une différence. La variation observée correspondrait à un processus de semi-conduction de type n dans ces conditions. A ce stade de l'étude, l'origine de ce comportement reste à préciser. Aucune modification de la symétrie n'est observée en fonction de l'atmosphère pour les deux composés étudiés. Les mesures ont été entreprises tout d'abord sous atmosphère réductrice humide puis sous air. Dans ces conditions, le comportement pourrait être relié à une oxydation partielle du matériau. Cependant, aucune hystérésis n'a été observée expérimentalement sous air. L'introduction de vapeur d'eau ne modifie pas le comportement des composés contenant du baryum, ce qui indique que la basicité de cet élément n'a pas d'influence notable sur les propriétés électriques décrites.

Sous air, la substitution du strontium par le baryum entraîne une diminution de la conductivité totale au dessus de 600 °C (Figure V- 8). Comme le degré d'oxydation du baryum est identique à celui du strontium (+II) dans les composés étudiés, aucune modification du degré d'oxydation du manganèse n'est attendue. Par conséquent, la diminution observée semble liée à une diminution de la mobilité des porteurs de charge due à une augmentation du volume de la maille cristalline (Tableau V- 6). Quelle que soit la teneur en baryum, la conductivité totale sous air est supérieure à celle mesurée sur $\text{La}_{0,7}\text{Ba}_{0,3}\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$ par Zhang et al. [16]. Bien que les mécanismes de conduction soient similaires, la valeur inférieure de la conductivité totale mesurée ($4,9 \text{ S.cm}^{-1}$ au lieu de $10,6 \text{ S.cm}^{-1}$ à 800 °C sous air) semble due dans leur cas à la présence d'une phase secondaire (BaCrO_4), ce que nous avons pu maîtriser en synthétisant les composés sous argon.

Sous argon, la substitution du strontium par le baryum entraîne une augmentation de la conductivité totale (Figure V- 7). Les énergies d'activation (Tableau V-9) correspondent à un mécanisme d'échange par les liaisons Mn-O-Mn (chapitre III). L'angle Mn-O-Mn est une fonction croissante de la teneur en baryum (165,080 °, 166,497 ° et 169,776 ° respectivement pour LSCM, LSBCM et LBCM). , ce qui correspond bien au fait que le recouvrement augmente suite à l'ajout de baryum, et donc que la mobilité des charges et par conséquent la conductivité électrique sont améliorées.

En présence d'hydrogène humide, les différences observées sous air et sous argon en fonction de la teneur en baryum sont atténuées (Figure V- 9). Pour les composés étudiés, les degrés d'oxydation respectifs de tous les cations sont certainement identiques, quelle que soit la composition du matériau. Sous atmosphère réductrice, le mécanisme de conduction apparaît identique et ce résultat suggère que les concentrations en porteurs de charge doivent être similaires dans ces conditions. En vue d'une utilisation comme anode pour une SOFC, la substitution du cérium par le baryum ne permet pas d'atteindre le niveau de conductivité du composé CeLSCM 37,5.

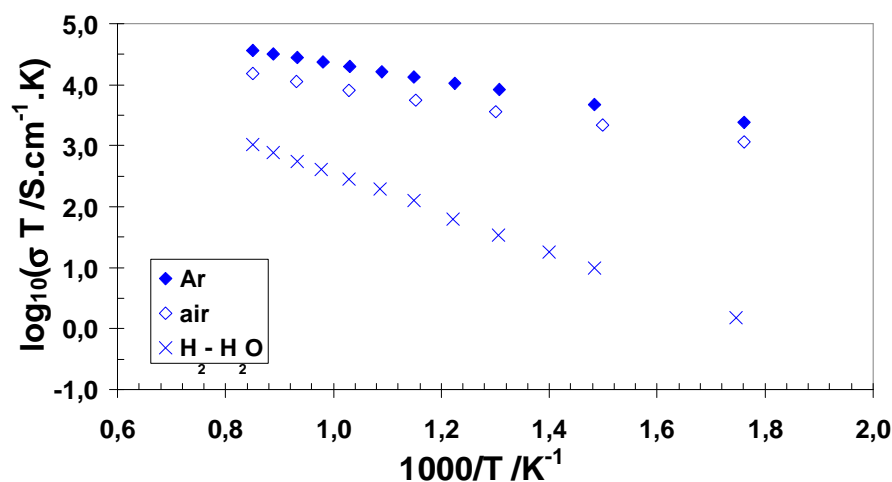


Figure V- 6 : diagramme d'Arrhenius de la conductivité totale de LBCM sous air, argon et H₂-3 %H₂O.

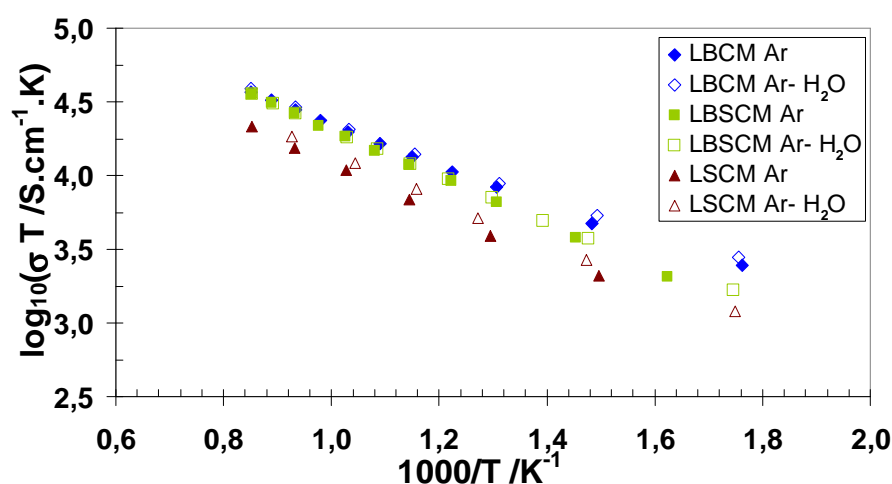


Figure V- 7 : diagramme d'Arrhenius de la conductivité totale de LSCM, LBCM et LSBCM sous argon sec et humide (3 % H₂O).

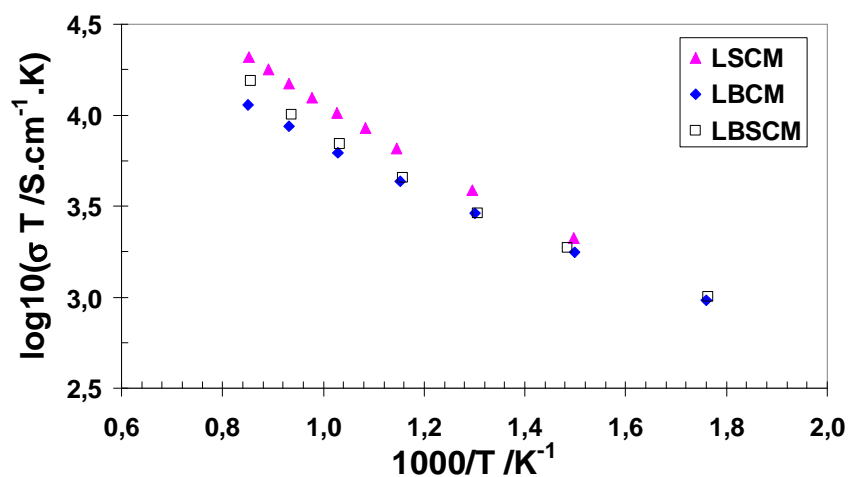


Figure V- 8 : diagramme d'Arrhenius de la conductivité totale de LSCM, LSBCM et LBCM sous air.

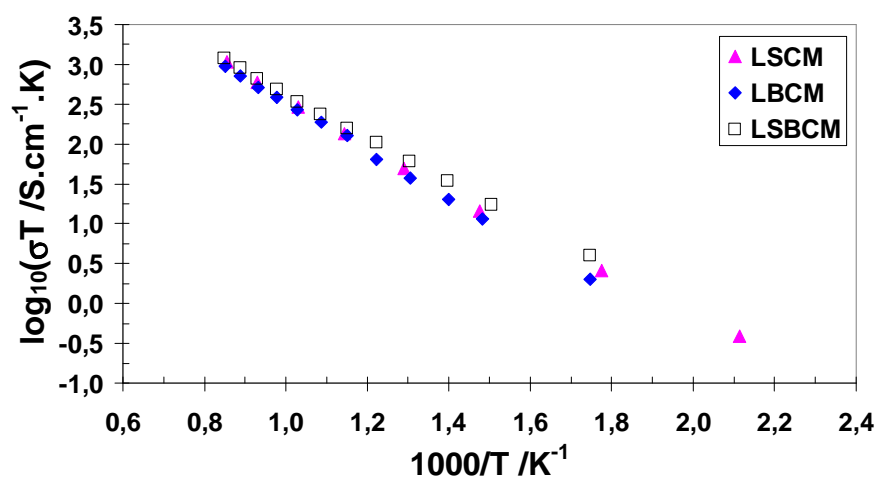

 Figure V- 9 : diagramme d'Arrhenius de la conductivité totale de LSCM, LBCM et LSBCM sous hydrogène + 3 % H₂O.

Tableau V- 9 : énergies d'activation calculées pour LSCM et LBCM et LSBCM (exprimées en eV).

	air	argon	Ar-3 % H ₂ O	H ₂ -3 % H ₂ O
LSCM	0,27	0,28	0,30	0,54
LSBCM	0,25	0,32	0,30	0,54
LBCM	0,24	0,24	0,24	0,63

Tableau V- 10 : conductivités totale pour LSCM et LBCM et LSBCM mesurées à 900 °C (exprimées en S.cm⁻¹).

	air	argon	Ar-3 % H ₂ O	H ₂ -3 % H ₂ O
LSCM	18,7	18,3	22,4	0,9
LSBCM	9,44	24,43	24,55	0,52
LBCM	10,64	25,96	25,91	0,52

V Propriétés électrochimiques

L'influence de la teneur en baryum substitué au strontium dans le composé LSCM n'a été déterminée avec précision que pour LBCM. En effet, l'électrode ponctuelle à base de LBSCM s'est rompue au cours des caractérisations et les résultats correspondants ne sont pas présentés ici. Les mesures ont été effectuées sous H₂-3 % H₂O dans des conditions identiques à celles utilisées pour les autres composés (Chapitres III et IV).

V.1 Mesures à l'équilibre

La Figure V-10 présente les diagrammes d'impédance haute fréquence enregistrés à 900 °C à l'équilibre. Le comportement de la résistance série est similaire à ceux observés pour les autres composés étudiés. La diminution de la pression partielle d'oxygène entraîne l'augmentation de la résistance, en accord avec l'évolution de la conductivité totale du matériau dans ces conditions (Figure V- 6). L'application de la formule de Newman (Chapitre II) a permis de calculer une surface effective de contact égale à $2,8 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2$ à 900 °C. La normalisation des résistances expérimentales et des caractéristiques stationnaires a été réalisée à partir de ce type de mesure haute fréquence.

Pour la configuration d'électrode choisie (géométrie de type P), les caractéristiques d'électrode ont pu être déconvoluées en deux contributions élémentaires (Figure V-11). Leurs amplitudes sont des fonctions décroissantes de la température (Figure V-12). Les valeurs des énergies d'activation des différentes contributions résistives de la caractéristique d'électrode sont reportées dans le Tableau V-11. A 900 °C, la résistance de polarisation pour les composés LSCM, CeLSCM 37,5 et LBCM est respectivement égale à 7,6, 0,11 et 0,39 $\Omega \cdot \text{cm}^2$. En présence de baryum, cette contribution résistive est principalement due à la réponse haute fréquence (Tableau V-11). A titre de comparaison, la résistance de polarisation d'un

composite $\text{La}_{0,7}\text{Ba}_{0,3}\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3/\text{YSZ}$ a été trouvée égale à $11,1 \, \Omega \cdot \text{cm}^2$ dans des conditions expérimentales similaires [16]. La valeur correspondante a été reliée à la ségrégation de baryum entraînant la formation d'une phase additionnelle BaCrO_4 .

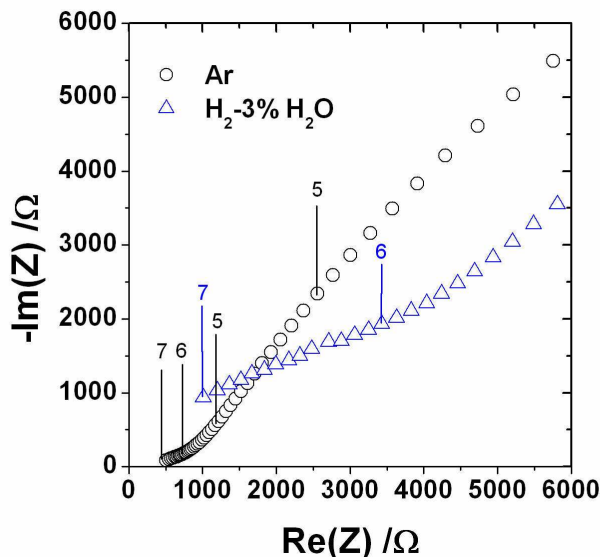


Figure V- 10 : diagrammes d'impédance haute fréquence de LBCM à 900 °C à l'équilibre sous H_2 - 3 % H_2O (géométrie de type P).

Tableau V- 11 : énergies d'activation des résistances des contributions élémentaires de la caractéristique d'électrode et de la résistance de polarisation à l'équilibre sous H_2 -3 % H_2O (géométrie de type P).

	LSCM	LBCM	CeLSCM 37,5
$E_a(R_{\text{HF}}) / \text{eV}$	1,02	1,61	1,75
$E_a(R_{\text{MF}}) / \text{eV}$	1,45	2,24	1,19
$E_a(R_{\text{pol}}) / \text{eV}$	1,38	1,82	1,25

De la même manière que pour les composés de type CeLSCM, la substitution en site A dans le composé LSCM modifie l'activation thermique des contributions élémentaires. La substitution du strontium par le baryum (LBCM) entraîne une augmentation de l'énergie d'activation de la contribution haute fréquence qui est alors proche de celle déterminée pour CeLSCM 37,5. Pour la contribution moyenne fréquence, une augmentation notable de l'énergie d'activation est observée. La diminution de la résistance de polarisation du composé LBCM provient de la variation prépondérante de la contribution décrite à moyenne fréquence (Figure V-12). Bien que la valeur d'énergie d'activation de la résistance de polarisation de

LBCM semble élevée, il est important de remarquer qu'elle est en accord avec celles déterminées pour l'oxydation de l'hydrogène (entre 1,66 et 2,08 eV) sur $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Cr}_{0,97}\text{V}_{0,03}\text{O}_3$ [17]. Pour les composés contenant du cérium substitué au lanthane (Chapitre III) et du cérium substitué au strontium (Chapitre IV), les valeurs correspondantes sont comprises entre 1,25 et 2,72 eV.

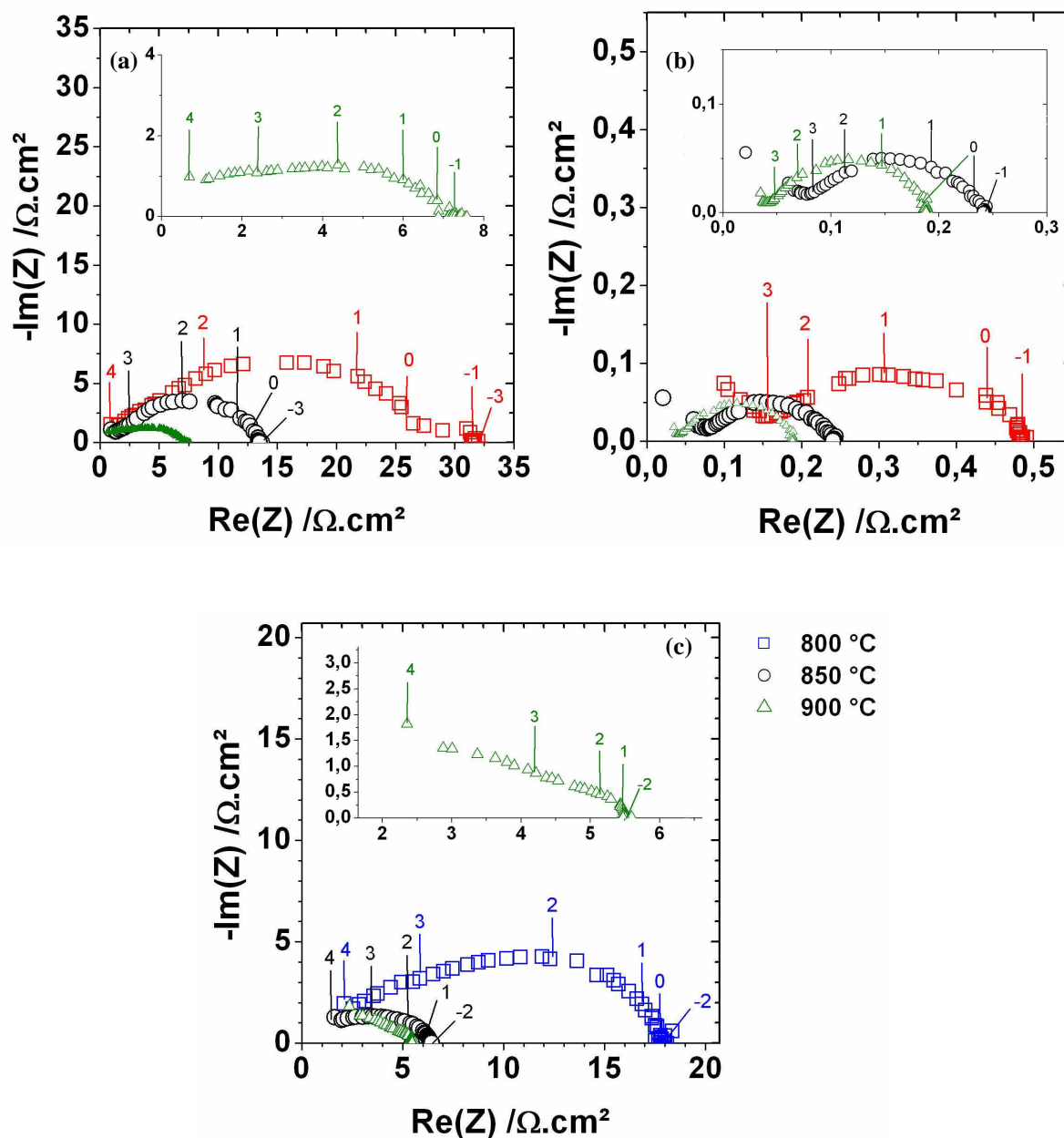


Figure V- 11 : caractéristiques d'électrode à l'équilibre sous H_2 -3 % H_2O de (a) LSCM, (b) CeLSCM 37,5 et (c) LBCM (géométrie de type P) à 800 °C (□), 850 °C (○) et 900 °C (Δ).

Comme le montrent les résultats de la Figure V-13 la contribution haute fréquence de la caractéristique d'électrode est de même nature que celle observée pour les composés LSCM et CeLSCM 37,5. Dans la gamme de température d'étude, la capacitance correspondante est de l'ordre $70\text{-}80\text{ }\mu\text{F.cm}^{-2}$, c'est-à-dire légèrement supérieure au terme capacitif correspondant pour la caractéristique d'électrode de LSCM dans les mêmes conditions expérimentales (Figure V-14). A ce stade, les correspondances obtenues à partir des mesures électriques militent en faveur d'une interprétation similaire pour le phénomène décrit à haute fréquence. D'autre part, les valeurs de la capacitance de la contribution haute fréquence indiquent qu'une limitation de la cinétique réactionnelle par le transfert de charges à l'interface collecteur de courant/électrode n'est pas à envisager. En effet, les conductivités totales des trois composés étudiés ici sont similaires sous atmosphère réductrice. La fréquence de relaxation basse fréquence de la caractéristique d'électrode pour le composé LBCM est proche de celle déterminée pour LSCM.

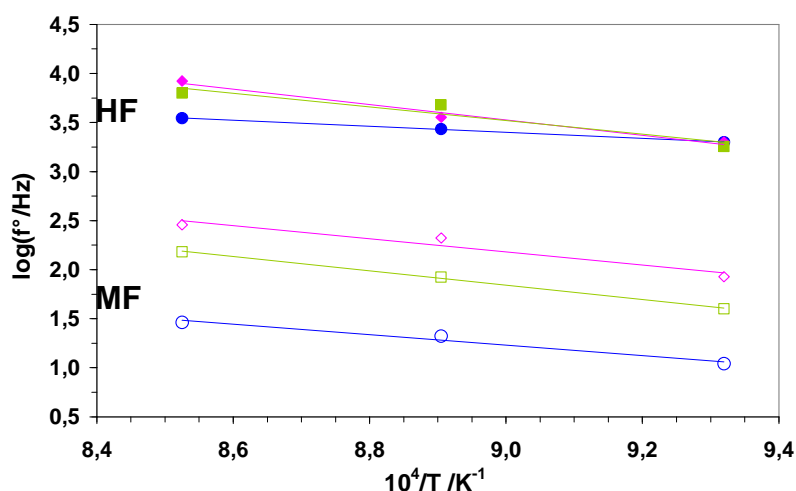


Figure V- 12 : diagramme d'Arrhenius des fréquences caractéristiques des contributions élémentaires de LSCM (□), CeLSCM 37,5 (O) et LBCM (◇) à l'équilibre sous H_2 - 3 % H_2O (géométrie de type P). Les symboles pleins correspondent aux contributions HF et les symboles ouverts aux contributions MF.

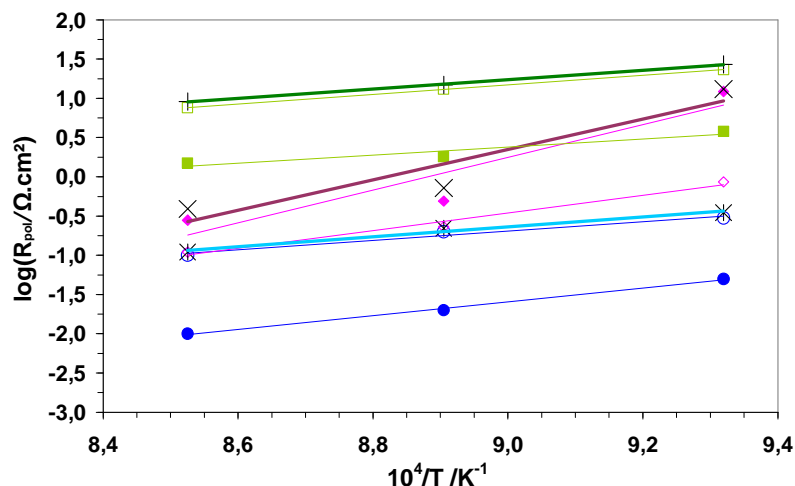


Figure V- 13 : diagramme d'Arrhenius des résistances des contributions élémentaires de LSCM (\square), CeLSCM 37,5 (O) et LBCM (\diamond) à l'équilibre sous H_2 - 3 % H_2O (géométrie de type P). Les symboles pleins correspondent aux contributions HF et les symboles ouverts aux contributions MF. La résistance de polarisation totale est également représentée par des (+) pour LSCM, des (*) pour CeLSCM 37,5 et des (x) pour LBCM.

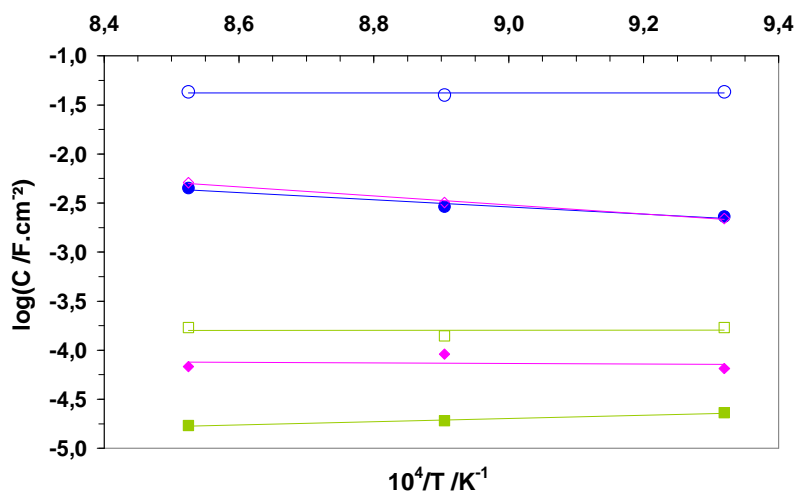


Figure V- 14 : capacitances des contributions élémentaires de la caractéristique d'électrode à l'équilibre sous H_2 - 3 % H_2O (géométrie de type P) de LSCM (\square), CeLSCM 37,5 (O) et LBCM (\diamond). Les symboles pleins correspondent aux contributions HF et les symboles ouverts aux contributions MF.

Les valeurs de la capacitance correspondante sont intermédiaires entre celles déterminées respectivement pour LSCM et CeLSCM 37,5 (de l'ordre de 2 à 5 $\text{mF} \cdot \text{cm}^{-2}$). Elles sont de l'ordre de grandeur de celles associées à un processus d'adsorption à la surface du matériau d'électrode [18]. Ces valeurs sont plus faibles que celles reportées dans le chapitre

III pour les composés de type CeLSCM, ce qui suggère une prédominance d'un processus interfacial par rapport à une contribution volumique. Ce résultat est en accord avec le comportement du composé CeSCM 25 dans les mêmes conditions expérimentales (chapitre IV).

V.2 Influence de la teneur en hydrogène

La figure V-15 présente l'évolution de la caractéristique d'électrode en fonction de la concentration en hydrogène dans la phase gazeuse. Comme il l'a été observé pour le composé CeLSCM 25 (chapitre III), la résistance de polarisation diminue jusqu'à 75 % de H₂ et augmente ensuite. Ces résultats indiquent que le comportement décrit en présence de baryum s'apparente à celui observé en présence de cérium. De même, la variation observée est principalement due à celle de la contribution moyenne fréquence de la caractéristique d'électrode et se produit sans modification notable de la distribution en fréquence de la caractéristique d'électrode (Tableau V-12). Ce dernier point indique que les phénomènes décrits sont de même nature quelle que soit la concentration en hydrogène.

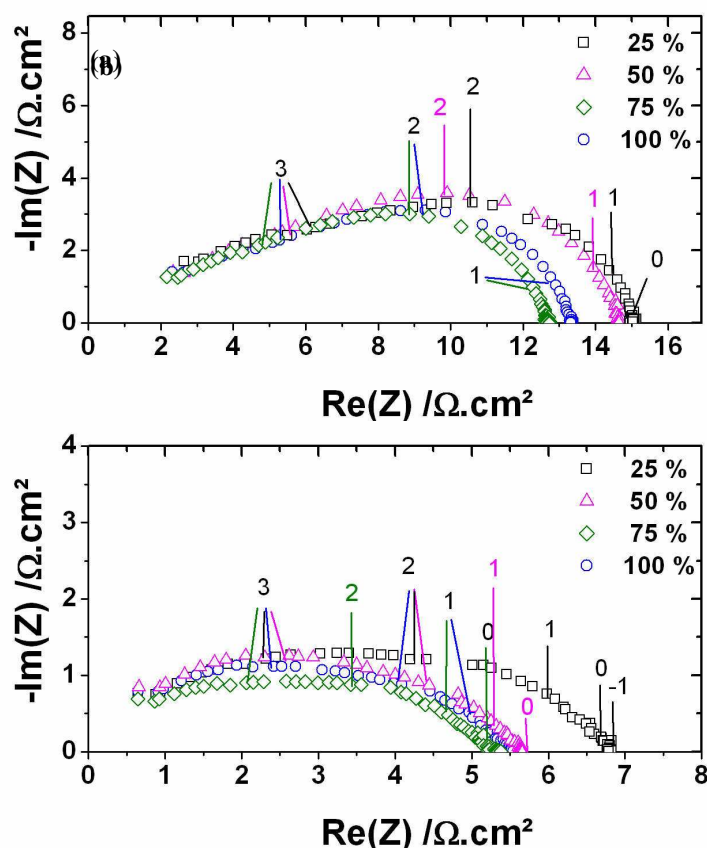


Figure V- 15 : caractéristiques d'électrode de LBCM de (a) LBCM et (b) CeLSCM 25 à l'équilibre à 800 °C sous H₂-3 % H₂O (géométrie de type P).

Tableau V- 12 : résistances et fréquences de relaxation des contributions haute et moyenne fréquence de la caractéristique d'électrode de LBCM à l'équilibre sous H₂-3 % H₂O- Ar (géométrie de type P).

	HF		MF	
	R / $\Omega\cdot\text{cm}^2$	f° / Hz	R / $\Omega\cdot\text{cm}^2$	f° / Hz
25 % H ₂	9,66	1056	4,87	75
50% H ₂	8,88	696	5,37	84
75 % H ₂	7,35	902	4,79	92
100 % H ₂	7,47	1191	5,24	86

V.3 Mesures sous polarisation

Les résultats obtenus par voltampérométrie (Figure V-16) sont en accord avec les caractérisations effectuées par spectroscopie d'impédance complexe (Figure V-11). Pour une surtension anodique de 0,4 V, la densité de courant est respectivement égale à 0,180 et 0,711 A.cm⁻² à 800 et 900°C. Les valeurs obtenues sont supérieures à celles rapportées dans la littérature [16]. Les performances anodiques de LBCM sont intermédiaires entre celles de LSCM et celles de CeLSCM 37,5. En effet, à 800 °C, la densité de courant correspondante est supérieure à celle déterminée pour LSCM (0,018 A.cm⁻²) et inférieure à celle obtenue pour CeLSCM 37,5 (1,280 A.cm⁻²).

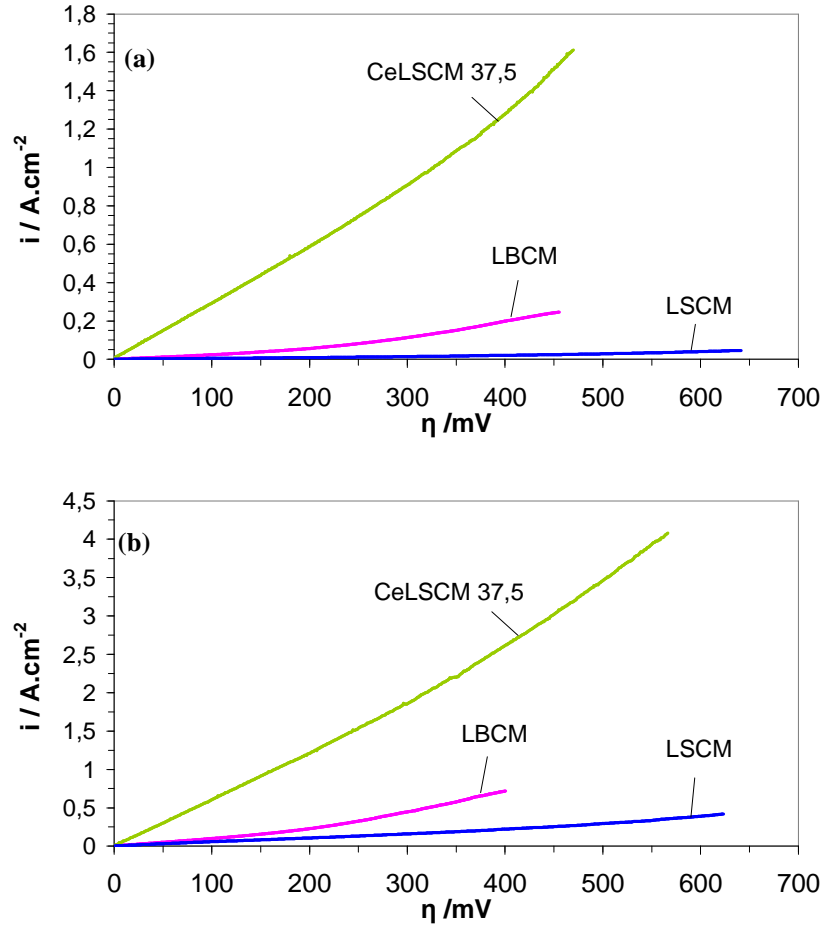


Figure V- 16 : caractéristiques stationnaires à (a) 800 °C et (b) 900 °C sous H_2 -3 % H_2O (géométrie de type P).

L'augmentation de la surtension anodique entraîne une diminution de la résistance de polarisation (Figure V-17) en accord avec les résultats obtenus pour les autres composés étudiés (chapitres III et IV).

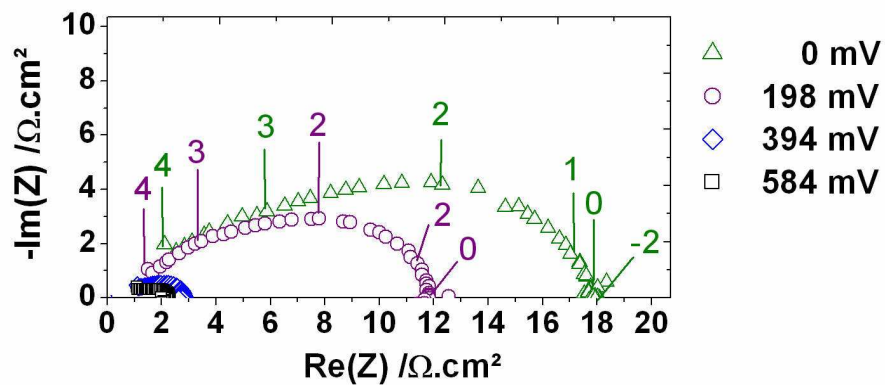


Figure V-17 : caractéristiques d'électrode de LBCM à 800 °C sous H_2 -3 % H_2O (géométrie de type P).

Dans les conditions expérimentales choisies, la diminution de la résistance de polarisation est principalement due à la variation de la résistance de la contribution haute fréquence. A 800 °C, les résistances des contributions haute et basse fréquence diminuent respectivement d'un facteur 11 et d'un facteur 9. La diminution des différentes contributions résistives associées à la réponse d'une anode de SOFC en fonction de la polarisation anodique a déjà été reportée dans la littérature pour un cermet Ni-YSZ [19] et une électrode poreuse à base de $\text{Sc}_{0,15}\text{Y}_{0,05}\text{Zr}_{0,62}\text{Ti}_{0,18}\text{O}_{1,9}$ [20]. Ce type de variation peut être reliée à l'implication d'une espèce chargée dans chacun des processus décrits.

V.4 Influence du dopant

Les résultats obtenus indiquent qu'il est possible d'améliorer le comportement anodique d'un oxyde de structure pérovskite dérivé de LSM en substituant le lanthane par du baryum (au lieu de le substituer par du strontium). Les travaux de Tao et al. [20] et de Van den Bossche et Mc Intosh [21] ont montré que les propriétés électrocatalytiques d'oxydes de structure pérovskite dépendent de la nature des cations qui occupent les sites B de la structure cristalline. Par exemple, une augmentation de la teneur en manganèse sur ces sites permet d'améliorer la cinétique d'oxydation du méthane [21]. Cependant, il ne semble pas que l'activité de ces oxydes soit gouvernée principalement par ces sites, comme le suggèrent Yamazoe et Teraoka [22], et comme le montrent les résultats obtenus sur les composés de type CeLSCM (Chapitre III) pour lesquels l'amélioration de la cinétique réactionnelle est proportionnelle à la teneur en cérium substitué au lanthane.

Le combustible absorbé en surface est oxydé grâce à la réduction des cations manganèse. Ces sites surfaciques sont ensuite oxydés grâce à l'apport par diffusion d'ions oxydes depuis le volume du matériau [23]. Puisque la teneur en manganèse est constante (50 % sur le site B), la cinétique d'oxydation de l'hydrogène peut être modifiée selon la nature du cation substitué en site A, en supposant que le degré d'oxydation du chrome reste égal à (+III). Le remplacement du strontium ($\chi = 0,95$) par le baryum ($\chi = 0,89$) entraîne une augmentation de la différence d'électronégativité entre les sites cationiques A et B et les sites occupés par l'oxygène ($\chi = 3,44$). Cette augmentation entraîne une croissance de l'énergie de liaison entre cations et anions et une diminution de la mobilité des ions oxyde dans le volume du matériau [24]. Selon cette approche, la cinétique d'oxydation pour LBCM devrait être inférieure à celle obtenue pour LSCM, ce qui n'est pas le cas (Figure V-16). Cependant, la diminution de l'électronégativité moyenne des sites cationiques pourrait conduire à une

augmentation de la charge partielle négative des sites anioniques qui rendrait les sites actifs plus basiques, et donc susceptibles de céder plus facilement de l'oxygène aux espèces adsorbées à la surface du matériau d'électrode. Les résultats obtenus militent en faveur de cette hypothèse. La comparaison des comportements anodiques de LBCM et CeLSCM 37,5 suggère tout de même que l'apport d'oxygène au niveau des sites actifs permet d'améliorer la cinétique réactionnelle. L'amélioration de la cinétique anodique en présence de baryum est en accord avec l'hypothèse précédente.

La capacitance de la contribution haute fréquence de la caractéristique d'électrode est proche de celle déterminée pour le composé LSCM et de l'ordre de grandeur des valeurs généralement reportées pour un processus interfacial [19,25]. Des valeurs de l'ordre de $100 \mu\text{F.cm}^{-2}$ ont été reportées pour des électrodes ponctuelles métalliques sous hydrogène [24]. L'activation thermique du phénomène décrit (Tableau V-11) et la relative indépendance de son amplitude vis à vis de la teneur en hydrogène dans la phase gazeuse (Tableau V-12) indiquent que la réponse décrite à la haute fréquence peut être associée à un processus de transfert de charges ioniques à l'interface électrode/électrolyte [16,18,26,27]. Les variations de l'énergie d'activation et de la capacitance associées par rapport aux autres composés suggèrent que la composition du matériau influence le processus haute fréquence.

La résistance de la contribution moyenne fréquence est également activée mais sa valeur est différente de celles déterminées pour les autres composés contenant du lanthane. Son amplitude dépend de la teneur en hydrogène et la capacitance associée est de l'ordre de quelques mF.cm^{-2} , comme dans le cas du composé CeSCM 25 (Chapitre IV). En s'appuyant sur les résultats obtenus pour les autres composés étudiés, cette contribution peut donc être reliée à une capacité d'adsorption pouvant impliquer une espèce intermédiaire [18,28,29]. Cependant, l'énergie d'activation importante de la résistance associée par rapport à LSCM et CeLSCM 37,5 (Tableau V-11) et la valeur intermédiaire de la capacitance associée (Figure V-13) militent en faveur d'un contrôle mixte de la contribution moyenne fréquence (adsorption + diffusion dans le volume de l'électrode). L'amélioration du transport volumique de l'oxygène (composés de type CeLSCM) permet d'augmenter la cinétique réactionnelle alors que son ralentissement entraîne une diminution des performances anodiques (composés de type CeSCM). Ce fait peut être compensé par une cinétique d'échange de l'oxygène plus élevée dans le cas de LBCM par rapport à LSCM. L'énergie d'activation obtenue ne peut être reliée à un processus de diffusion surfacique pour lequel l'énergie d'activation est faible [30]. Un contrôle mixte de la réponse moyenne fréquence est tout à fait envisageable [23].

V.5 Conclusion

Le remplacement du strontium par le baryum permet d'atteindre des performances intéressantes pour une application comme matériau d'anode pour SOFC. Il apparaît que l'apport d'oxygène au niveau des sites actifs vis-à-vis de l'oxydation de l'hydrogène soit prépondérant pour la composition étudiée.

VI Conclusions

Le matériau LSCM ($\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$) a été substitué par du baryum au site A. Deux compositions ont été synthétisées par voie citrate nitrate : LBSCM ($\text{La}_{0,75}\text{Ba}_{0,1}\text{Sr}_{0,15}\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$) et LBCM ($\text{La}_{0,75}\text{Ba}_{0,25}\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$). La substitution du strontium par du baryum ne modifie pas la structure cristallographique (rhomboédrique) du matériau.

La stabilité de ces matériaux a été testée en conditions de fonctionnement sur une large gamme de pression partielle d'oxygène (de l'air à l'hydrogène sec). Ces matériaux sont stables quelle que soit l'atmosphère. Ce résultat indique que la substitution du strontium par le baryum permet de stabiliser LSCM en milieu très réducteur pour lequel une phase de type Ruddlesden Popper avait été mise en évidence dans les mêmes conditions (chapitre III). Un essai de réactivité avec YSZ en conditions d'élaboration montre que les deux matériaux réagissent sous argon pour former une nouvelle phase, BaZrO_3 . Il serait intéressant de réaliser un test identique sous air, puisque LSCM ne réagit pas avec cette atmosphère et que LBCM est stable sous air à 900 °C.

Les mesures de conductivité électriques sur des barreaux denses ont été réalisées sous différentes atmosphères. Les résultats obtenus montrent que les composés LBCM et LBSCM sont des semi-conducteurs de type n pour des pressions partielles d'oxygène comprises entre 1 atm et 10^{-4} atm, et des semi-conducteurs de type p pour des pressions partielles d'oxygène comprises entre 10^{-4} atm et 10^{-18} atm. La conductivité des deux matériaux est similaire quelle que soit l'atmosphère. Leur conductivité est divisée par un facteur 2 par rapport à LSCM sous air et sous H_2 - 3% H_2O (respectivement de l'ordre de 10 S.cm^{-1} et 0,52 S.cm^{-1} à 900 °C sous ces deux atmosphères) Par contre, leur conductivités est supérieure à celle de LSCM sous

argon (sec et humide), puisqu'elle est de l'ordre de 25 à 26 S.cm^{-1} à 900 °C alors que celle de LSCM est de 18 à 22 S.cm^{-1} dans les mêmes conditions.

Des caractérisations électrochimiques ont été entreprises sur une électrode de LBCM sous forme de pointe dense. Des performances intéressantes pour une application comme matériau d'anode pour SOFC ont été atteintes. L'apport d'oxygène au niveau des sites actifs vis-à-vis de l'oxydation de l'hydrogène semble être prépondérant pour la composition étudiée.

Références

-
- [1] L. Pauling, Journal of the American Chemical Society, 53 (1931) 1367-1400.
 - [2] D.W. Smith, Journal of Chemical Education, 64 (1987) 480-481.
 - [3] E. J. Cussen, P. D. Battle, Chemistry of Materials, 12 (2000) 831-838.
 - [4] A. Hardy, Acta Crystallographica, 15 (1962) 179-181.
 - [5] M. Parras, J.M. González-Calbet, J. Alonso and M. Vallet-Regí, Journal of Solid State Chemistry, 113 (1994) 78-87.
 - [6] T. Negas, R.S. Roth, Journal of Solid State Chemistry. 3 (1971) 323-339.
 - [7] T. Negas, R.S. Roth, Journal of Solid State Chemistry. 3 (1971) 323-339.
 - [8] H. Yang, Y.K. Tang, L.D. Yao, W. Zhang, Q.A. Li, F.Y. Li, C.Q. Jin, R.C. Yu, Journal of Alloys and Compounds, 432 (2007) 283-288.
 - [9] G.M. Keith, C.A. Kirk, K. Sarma, N.McN. Alford, E.J. Cussen, M.J. Rosseinsky, D.C. Sinclair, Chemistry of Materials, 16 (2004) 2007-2015.
 - [10] A.F. Fuentes, K. Boulahya and U. Amador, Journal of Solid State Chemistry, 177 (2004) 714-720.
 - [11] N. Floros, C. Michel, M. Hervieu and B. Raveau, Journal of Solid State Chemistry, 168 (2002) 11-17.
 - [12] R.D. Shannon, Acta Crystallographica, A32, 751-767 (1976).
 - [13] L.A Al-Hajji, M.A. Hasan, M.I. Zaki, Thermochimica Acta, 483 (2009) 8-14.
 - [14] Z. Duan, M. Yang, A. Yan, Z. Hou, Y. Dong, Y. Chong, M. Cheng, W. Yang, Journal of Power Sources, 160 (2006) 57-64.
 - [15] M. Zahid, I. Arul Raj, F. Tietz, P. Lersch, D. Stöver, in: S.C. Singhal, J. Mizusaki (Eds.), Proc. 9th Int. Symp. Solid Oxide Fuel Cells (SOFC-IX), Quebec, Canada, 15-20 May 2005, p. 1708-1716.
 - [16] I. Zhang, X. Chen, S.P. Jiang, H.Q. He, Y. Xiang, Solid State Ionics, 180 (2009) 1076-1081.

- [17] S. Primdhal, J.R. Hansen, L. Grahl-Madsen, P.H. Larsen, *Journal of the Electrochemical Society*, 148 (2001) A646-A651.
- [18] Q.X. Fu, F. Tietz, D. Stöver, *Journal of the Electrochemical Society*, 153 (2006) D74-D83.
- [19] S.P. Jiang, S.P.S. Badwal, *Solid State Ionics*, 123 (1999) 209-224.
- [20] S. Tao, J.T.S. Irvine, *Journal of the Electrochemical Society*, 151 (2004) A497-A503.
- [21] M. van den Bossche, S. McIntosh, *Journal of Catalysis*, 235 (2008) 313-323.
- [22] N. Yamazoe, Y. Teraoka, *Catalysis Today*, 8 (1990) 175-182.
- [23] J. Wan, J.H. Zhu, J.B. Goodenough, *Solid State Ionics*, 177 (2006) 1211-1217.
- [24] B. Levasseur, S. Kaliaguine, *Applied Catalysis B: Environmental*, 88 (2009) 305-314.
- [25] P. Holtappels, L.C. Vinke, L.G.J. de Haart, U. Stimming, *Journal of the Electrochemical Society*, 146 (1999) 2976-2982.
- [26] S.W. Tao, J.T.S. Irvine, S.M. Plint, *Journal of Physics and Chemistry B*, 110 (2006) 21771-21776.
- [27] A.A. Yaremchenko, A.V. Kovalevsky, V.V. Kharton, *Solid State Ionics*, 179 (2008) 2181-2191.
- [28] P. Blennow, K.K. Hansen, L.R. Wallenberg, M. Mogensen, *Solid State ionics*, 180 (2009) 63-70.
- [29] S. Primdhal, M. Mogensen, *Solid State Ionics*, 152-153 (2002) 597-608.
- [30] M. Vogler, A. Bieberle-Hütter, L. Gauckler, J. Warnatz, W.G. Bessler, *Journal of the Electrochemical Society*, 156 (2009) B663-B672.

Conclusions

Les influences de deux cations, le cérium et le baryum, ont été étudiées sur les propriétés structurales, physico-chimiques, électriques et électrochimiques pour la réaction d'oxydation électrochimique de l'hydrogène. La stabilité chimique en condition de cathode EVHT a également été testée pour deux familles de matériaux. Les propriétés du cérium sous la forme majoritaire Ce^{3+} ont été étudiées en substituant une partie du lanthane de LSCM ($\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$) par cet élément. L'influence de l'état d'oxydation du cérium sur les propriétés électriques et électrochimiques a été étudiée en substituant le site A d'un oxyde de composition proche, CeSCM ($\text{Ce}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$), qui contient plus de Ce^{4+} que les matériaux précédents. Enfin, l'influence du baryum a été examinée en substituant ce cation au strontium de LSCM.

Les composés monophasés ont été synthétisés par voie chimique (citrate nitrate), et leur caractérisation structurale a été réalisée à partir d'affinements structuraux d'enregistrements obtenus par diffraction des rayons X sur des poudres. La structure de CeLSCM_x ($\text{Ce}_x\text{La}_{0,75-x}\text{Sr}_{0,25}\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$) n'est pas modifiée par rapport à celle du composé de base LSCM pour $x = 10$ et 25 . Par contre, pour $x = 37,5$, la structure devient cubique. La structure des matériaux CeSCM_x ($\text{Ce}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$) est également dépendante de la quantité de cérium inséré, puisqu'elle est tétragonale pour CeSCM 50 et cubique pour CeSCM 25. Enfin, quelque soit la quantité de baryum insérée dans LSCM, LB(S)CM reste rhomboédrique. Même si la structure cristallographique ne change pas, les liaisons Mn-O et les angles Mn-O-Mn, qui peuvent être impliqués dans les mécanismes de conduction, varient avec les cations introduits et leurs teneurs.

Les matériaux CeLSCM, CeSCM et LB(S)CM sont stables en conditions de fonctionnement d'anode SOFC. Les matériaux substitués au baryum sont également stables en fonctionnement d'électrode à oxygène. Les matériaux CeLSCM et LB(S)CM sont stables en conditions de fonctionnement de cathode EVHT. La structure cristallographique n'est pas modifiée lors des tests de stabilités en conditions de fonctionnement d'électrode à hydrogène SOFC et EVHT définis par les cahiers des charges correspondants. Les paramètres de maille, quand à eux, varient selon les états d'oxydation des éléments de transition. Par contre, des conditions extrêmes comme l'exposition sous hydrogène sec peuvent entraîner un changement de structure, comme par exemple les composés CeLSCM qui deviennent orthorhombiques.

Le matériau CeLSCM 10 réagit en conditions d'élaboration avec YSZ sous argon pour former une nouvelle phase, SrZrO_3 , mais pas sous air. De la cérine se forme lorsque le matériau est exposé sous air à la température de frittage, mais cette phase n'a pas été obtenue lors du test de réactivité. Le cérium diffuse de l'électrode vers l'électrolyte, comme l'a montré l'étude par SIMS de la diffusion des éléments entre ces deux matériaux. Le passage du cérium dans la matrice de l'électrolyte pourrait permettre un meilleur « accrochage » de la couche d'électrode sur l'électrolyte. Il pourrait également engendrer une conductivité électronique à la surface du matériau d'électrolyte, ce qui pourrait améliorer la réaction d'électrode.

Les deux autres composés, CeSCM et LB(S)CM réagissent également avec YSZ, pour former respectivement un zirconate de strontium SrZrO_3 et un zirconate de baryum BaZrO_3 . Un traitement thermique d'élaboration ne peut pas être envisagé sous air pour CeSCM, parce qu'il y a formation d'une trop grande quantité de phases secondaires sous cette atmosphère. L'utilisation de ce matériau comme électrode poreuse de grande surface nécessite donc la mise en oeuvre d'une couche intermédiaire ou d'une membrane d'électrolyte, possiblement à base de cérine. Par contre, dans le cas de LBSCM, il est tout à fait possible que l'étape de traitement thermique d'accrochage de la couche sur l'électrolyte soit réalisable sous air, puisque ce matériau est stable sous cette atmosphère à 900 °C. Des tests de stabilité et de réactivité sont toutefois nécessaires pour confirmer cette hypothèse.

Des mesures de conductivité électrique totale ont été réalisées sur des barreaux denses sous différentes atmosphères. Plusieurs échantillons de mêmes matériaux ont été testés pour vérifier la répétabilité des mesures. La conductivité est de type p pour les matériaux contenant du cérium. La conductivité électrique totale des composés CeLSCM augmente avec la teneur en cérium sous atmosphère neutre. Par contre, les conductivités sous H_2 -3 % H_2O sont toutes égales à celle de LSCM. A l'inverse, les conductivités des matériaux CeSCM 25 et CeSCM 50 sont égales sous atmosphère neutre, mais celle de CeSCM 50 diminue par rapport à celle de CeSCM 25 sous H_2 -3 % H_2O . Les composés LB(S)CM sont des semi-conducteurs de type n pour des pressions partielles d'oxygène comprises entre 1 atm et 10^{-4} atm, et des semi-conducteurs de type p pour des pressions partielles d'oxygène comprises entre 10^{-4} atm et 10^{-18} atm.. La vapeur d'eau n'a pas d'influence sur les conductivités. La conductivité électrique totale chute énormément avec la pression partielle d'oxygène : la conductivité de CeLSCM 37,5 à 900 °C est respectivement de 35,5 et de 0,8 S.cm^{-1} sous Ar sec et H_2 -3 % H_2O . C'est ce matériau qui présente la conductivité la plus élevée sous argon. Les conductivités de CeSCM 25 et CeSCM 50 sont proches (32,8 et 34,9 S.cm^{-1} respectivement, sous Ar sec à 900 °C).

Celle de LSCM est de 18 S.cm^{-1} dans les mêmes conditions. Par contre, elles sont toutes de l'ordre de 1 S.cm^{-1} sous H_2 -3 % H_2O à cette température, sauf pour CeSCM 50 ($0,2 \text{ S.cm}^{-1}$ seulement).

Dans le cas des matériaux contenant du baryum, la conductivité des deux matériaux est similaire quelque soit l'atmosphère. Leur conductivité est divisée par un facteur 2 par rapport à LSCM sous air et sous H_2 -3 % H_2O (respectivement de l'ordre de 10 S.cm^{-1} et $0,52 \text{ S.cm}^{-1}$ à 900°C sous ces deux atmosphères) Par contre, leur conductivités est comprise entre celles de LSCM et de CeLSCM 37,5 sous argon (sec et humide), puisqu'elle est de l'ordre de 25 à 26 S.cm^{-1} à 900°C .

Des caractérisations électrochimiques ont été entreprises sur des électrodes ponctuelles sous forme de pointes denses. Cette géométrie permet de s'affranchir de l'influence de la taille des grains et la porosité, afin de pouvoir réellement comparer l'effet de la teneur en cérium sur les propriétés électrochimiques. Pour les matériaux de type CeLSCM, ces mesures ont montré que les performances anodiques augmentent avec la teneur en cérium. Pour le composé CeLSCM 37,5, les propriétés sont compatibles avec une application comme matériau d'anode pour SOFC fonctionnant au dessus de 800°C . Les caractéristiques d'électrode des composés sont constituées de deux contributions élémentaires. La réponse haute fréquence peut être reliée à un processus de transfert de charges à l'interface électrode/électrolyte alors que la contribution moyenne fréquence traduit l'implication du volume et de la surface du matériau dans le processus décrit. La nature des processus impliqués n'est pas fondamentalement modifiée lorsque le strontium est substitué par le cérium. Par contre, l'absence de lanthane sur les sites A de la structure pérovskite pénalise le comportement anodique du matériau d'électrode. Une teneur plus élevée en cations Ce^{4+} ne permet donc pas d'améliorer l'activité électrocatalytique de ce type de matériau. Les effets liés aux états d'oxydation des cations sont surpassés par les différences d'électronégativité entre les cations situés sur les sites A et B de la structure cristalline et les anions oxygène, qui entraîne une diminution de la mobilité de l'oxygène dans le volume du matériau, et par conséquent un ralentissement de la cinétique d'oxydation de l'hydrogène. De plus, dans le cas de CeSCM 50, l'introduction d'une quantité de cérium plus importante devrait permettre d'améliorer le transport volumique de l'oxygène et son échange surfacique ; mais les résultats obtenus indiquent la contribution du collectage du courant à une limitation de la cinétique réactionnelle. Enfin, pour LBCM, des performances intéressantes pour une application comme matériau d'anode pour SOFC ont été atteintes. L'apport d'oxygène au niveau des sites actifs vis-à-vis de l'oxydation de l'hydrogène semble être prépondérant pour la composition étudiée.

Le matériau CeLSCM 37,5 semble donc prometteur comme anode SOFC. Il faudrait le tester sous forme de couche poreuse. Pour cela, une étude des conditions d'élaboration plus poussée est nécessaire. D'autre part, il serait particulièrement intéressant de réaliser l'étude électrochimique de LBCM comme cathode EHT, afin de voir si la basicité de ce matériau permet d'améliorer la cinétique de la réaction de réduction de la vapeur d'eau.

Annexes

Annexe 1 – données bibliographiques : rayons ioniques de Shannon et Prewitt.....	229
Annexe 2 – compléments au chapitre 2 concernant la partie expérimentale	230
A2.1 Synthèses	230
A2.1.1 Attrition dans un broyeur planétaire.....	230
A2.1.2 Mode opératoire de synthèse par co-précipitation	231
Annexe-3 – compléments au chapitre 3 concernant la famille CeLSCM	233
A3.1 Paramètres complémentaires des affinements des structure des nouveaux composés - Famille $\text{Ce}_x\text{La}_{0,75-x}\text{Sr}_{0,25}\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$	233
A3.2 Evolution des données structurales en fonction de l’atmosphère de LSCM.....	240
A3.3 Evolution des données structurales en fonction de l’atmosphère de CeLSCM 10	244
A3.4 Evolution des données structurales en fonction de l’atmosphère de CeLSCM 25	248
A3.5 Evolution des données structurales en fonction de l’atmosphère de CeLSCM 37,5	249
A3.6 Diagrammes d’impédance sous atmosphère neutre	250
Annexe 4 – compléments au chapitre IV concernant la famille CeSCM.....	253
A4.1 Paramètres complémentaires des affinements des structure des nouveaux composés- Familles $\text{Sr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ et $\text{Sr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Mn}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$	253
A4.2 Evolution des données structurales en fonction de l’atmosphère de CeSCM 25.....	255
A4.3 Evolution des données structurales en fonction de l’atmosphère de CeSCM 50.....	256
A4.4 Diagrammes d’impédance sous atmosphère neutre	257
Annexe 5 – compléments au chapitre 5 concernant la famille LBSCM	258

A5.1	Paramètres complémentaires des affinements des structures des nouveaux composés- Famille $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25-x}\text{Ba}_x\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$	258
A5.2	Evolution des données structurales de LBSCM en fonction de l'atmosphère	261
A5.3	Evolution des données structurales en fonction de l'atmosphère de LBCM	263
A5.4	Diagrammes d'impédance sous atmosphère neutre	266

Annexe 1 – données bibliographiques : rayons ioniques de Shannon et Prewitt

Tableau AI-1 : rayons ioniques de Shannon et Prewitt [ⁱ]

Rayons ioniques des ions du site A (Z=12) (en pm)		Rayons ioniques des ions du site B (Z=6) (en pm)	
Ba ²⁺	175	Ce ³⁺	115
Ce ³⁺	148	Ce ⁴⁺	101
Ce ⁴⁺	128	Mn ²⁺	97
La ³⁺	150	Mn ³⁺	78,5
Sr ²⁺	158	Mn ⁴⁺	67
		Cr ³⁺	75,5
		Cr ⁴⁺	69

ⁱ R.D. Shannon, C.T. Prewitt, Acta Crystallographica, B25 (1996) 925-946.

Annexe 2 – compléments au chapitre 2 concernant la partie expérimentale

A2.1 Synthèses

A2.1.1 Attrition dans un broyeur planétaire

Les précurseurs (La_2O_3 , Cr_2O_3 , Mn_2O_3 , CeO_2 et SrCO_3) en quantités stoechiométriques ont été mélangés et broyés pendant environ 20 heures à 300 tr.min^{-1} avec des billes d'agate (183 g de billes de diamètre 10 mm), dans de l'hexane de façon à recouvrir juste les billes et la poudre. La poudre obtenue, une fois séchée, a alors été traitée à 1250°C pendant 2 h, avec un palier intermédiaire de 2 heures pendant la montée en température ($2^\circ.\text{min}^{-1}$) à 500°C .

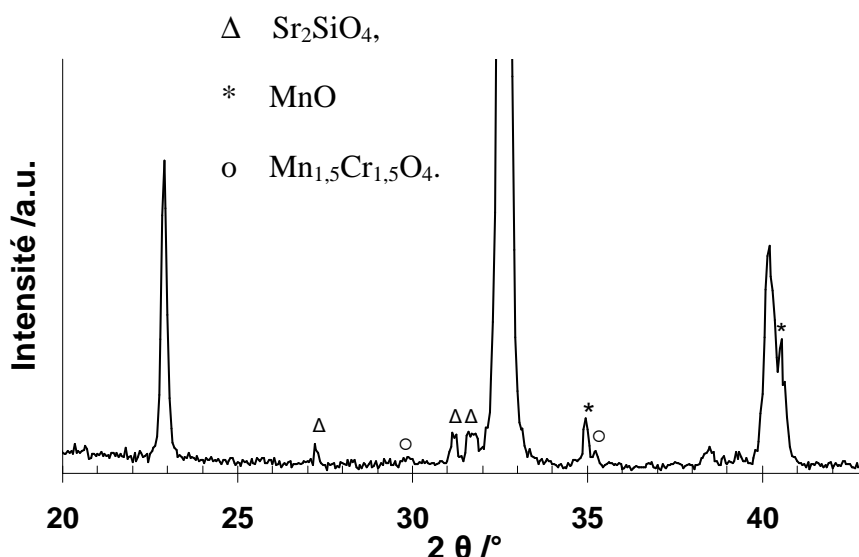


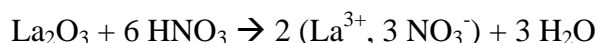
Figure AII-1 : diagramme de diffraction de CeLSCM 10. Les (Δ) correspondent aux pics de diffraction de la phase Sr_2SiO_4 , les (*) aux pics de diffraction de la phase MnO et les (o) aux pics de diffraction de la phase $\text{Mn}_{1,5}\text{Cr}_{1,5}\text{O}_4$.

La poudre est polluée par le bol de broyage en agate, puisqu'il y a formation d'un composé à base de silicium.

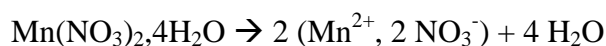
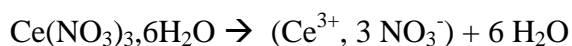
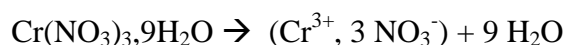
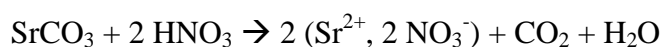
A2.1.2 Mode opératoire de synthèse par co-précipitation

Etape 1 : Mise en solution des réactifs concernés

Les différents composés sont introduits un à un dans de l'acide nitrique dans lequel bulle de l'argon. Une réaction acido-basique exothermique se produit avec l'oxyde de lanthane selon la réaction suivante :

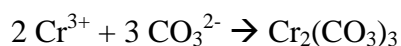
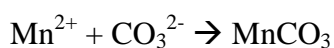
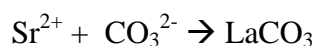
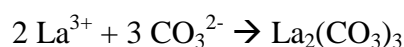


Le carbonate de strontium est ensuite introduit dans la solution, suivi des nitrates :



Etape 2 : Co-précipitation par un pseudo carbonate d'ammonium

La solution de cations est ensuite introduite goutte à goutte (pour que le pH ne varie pas de façon brusque) dans une solution aqueuse de pseudo carbonate d'ammonium ou PCA (mélange équimolaire de carbamate d'ammonium $\text{NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2$ et d'hydrogénocarbonate d'ammonium), la co-précipitation des nitrates en carbonates se faisant en milieu ammoniacal. Les réactions de co-précipitation sont les suivantes :



Une fois la solution de cations introduite, le mélange est laissé sous agitation et sous bullage d'argon pendant 4 h. La solution est ensuite concentrée à l'aide d'un évaporateur rotatif, puis filtrée et lavée sur Büchner afin d'éliminer l'ammoniaque et le pseudo carbonate en excès.

Le substrat est ensuite placé douze heures à l'étuve à 70 °C. La poudre obtenue est broyée manuellement pour désagglomérer les particules avant calcination finale.

Annexe-3 – compléments au chapitre 3 concernant la famille CeLSCM

A3.1 Paramètres complémentaires des affinements des structure des nouveaux composés - Famille $\text{Ce}_x\text{La}_{0,75-x}\text{Sr}_{0,25}\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$

Les distances interréticulaires d_{hkl} et leurs intensités sont données dans ce paragraphe pour les composés LSCM, CeLSCM 10, CeLSCM 25 et CeLSCM 37,5. Ces matériaux ont été synthétisés par voie citrate nitrate et calcinés à 1500 ou 1550 °C pendant 10 ou 15 heures sous argon. LSCM a également été synthétisé dans les mêmes conditions sous air.

Tableau AIII-1 : liste des distances interréticulaires d_{hkl} et des intensités de LSCM ($\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$) synthétisé par voie citrate nitrate et calciné à 1500 °C pendant 10 h sous argon.

h	k	l	d_{hkl}	I_{obs}
0	1	2	3,8783	59,9
1	1	0	2,7516	276,0
1	0	4	2,7332	294,2
1	1	3	2,3401	4,4
2	0	2	2,2442	85,9
0	0	6	2,2242	27,3
0	2	4	1,9391	222,1
2	1	1	1,7852	1,5
1	2	2	1,7391	22,9
1	1	6	1,7298	19,2
3	0	0	1,5887	75,5
2	1	4	1,5851	136,8
0	1	8	1,5745	65,1

h	k	l	d_{hkl}	I_{obs}
0	0	12	1,1121	9,9
3	2	1	1,0897	0,4
1	3	7	1,0863	1,1
2	3	2	1,0790	8,3
2	1	10	1,0723	6,9
4	1	0	1,0400	38,9
3	2	4	1,0390	41,5
3	1	8	1,0360	36,8
1	1	12	1,0311	35,5
1	4	3	1,0127	0,4
4	1	3	1,0127	0,4
2	3	5	1,0118	0,1
2	2	9	1,0086	0,0

1	2	5	1,4931	1,1
2	2	0	1,3758	57,7
2	0	8	1,3666	63,5
1	3	1	1,3154	0,7
2	2	3	1,3144	0,0
2	1	7	1,3093	0,4
1	1	9	1,3053	0,1
3	1	2	1,2966	7,8
0	3	6	1,2928	5,4
3	0	6	1,2928	5,4
1	0	10	1,2851	3,3
1	3	4	1,2289	57,9
1	2	8	1,2240	57,9
3	1	5	1,1845	0,2
0	4	2	1,1729	7,8
2	2	6	1,1701	16,4
0	2	10	1,1644	8,6
4	0	4	1,1221	30,9

1	2	11	1,0063	0,0
0	4	8	0,9696	20,9
3	2	7	0,9485	0,0
5	0	2	0,9436	3,0
1	4	6	0,9421	4,4
4	1	6	0,9421	4,4
1	3	10	0,9391	4,1
0	1	14	0,9347	2,2
3	3	0	0,9172	15,8
0	5	4	0,9165	18,9
2	3	8	0,9145	33,7
0	3	12	0,9111	17,4
3	0	12	0,9111	17,4
2	4	1	0,8986	0,0
3	3	3	0,8983	0,5
3	1	11	0,8938	0,3
4	2	2	0,8926	7,6
2	1	13	0,8919	0,1

Tableau AIII-2 : liste des distances interréticulaires d_{hkl} et des intensités de CeLSCM 10 ($Ce_{0,1}La_{0,65}Sr_{0,25}Cr_{0,5}Mn_{0,5}O_3$) synthétisé par voie citrate nitrate et calciné à 1550 °C pendant 15 h sous argon.

h	k	l	d_{hkl}	I_{obs}
0	1	2	3,8749	222,7
1	1	0	2,7497	886,9
1	0	4	2,7303	968,1

h	k	l	d_{hkl}	I_{obs}
0	0	12	1,1107	40,2
3	2	1	1,0890	0,0
1	3	7	1,0853	2,5

1	1	3	2,3382	18,8
2	0	2	2,2425	273,4
0	0	6	2,2215	99,5
0	2	4	1,9375	707,4
2	1	1	1,7839	3,6
1	2	2	1,7379	70,2
1	1	6	1,7280	60,7
3	0	0	1,5876	249,3
2	1	4	1,5838	457,0
0	1	8	1,5727	217,9
1	2	5	1,4918	2,0
2	2	0	1,3749	199,8
2	0	8	1,3652	224,9
1	3	1	1,3145	3,2
2	2	3	1,3134	0,0
2	1	7	1,3081	0,5
1	1	9	1,3039	1,4
3	1	2	1,2957	27,9
0	3	6	1,2916	19,0
3	0	6	1,2916	19,0
1	0	10	1,2836	14,4
1	3	4	1,2280	195,9
1	2	8	1,2228	203,6
3	1	5	1,1836	2,7
0	4	2	1,1721	28,1

2	3	2	1,0782	28,1
2	1	10	1,0712	23,1
4	1	0	1,0393	150,1
3	2	4	1,0382	157,1
3	1	8	1,0351	141,2
1	1	12	1,0299	139,2
1	4	3	1,0120	1,3
4	1	3	1,0120	1,3
2	3	5	1,0110	0,3
2	2	9	1,0076	0,0
1	2	11	1,0052	1,2
0	4	8	0,9687	95,6
3	2	7	0,9477	0,1
5	0	2	0,9430	15,8
1	4	6	0,9414	21,0
4	1	6	0,9414	21,0
1	3	10	0,9382	17,8
0	1	14	0,9336	8,5
3	3	0	0,9166	60,5
0	5	4	0,9159	76,0
2	3	8	0,9137	147,5
0	3	12	0,9101	71,9
3	0	12	0,9101	71,9
2	4	1	0,8980	0,0
3	3	3	0,8977	0,5

2	2	6	1,1691	56,0
0	2	10	1,1631	31,7
4	0	4	1,1212	116,4

3	1	11	0,8929	1,0
4	2	2	0,8920	29,4
2	1	13	0,8909	0,3

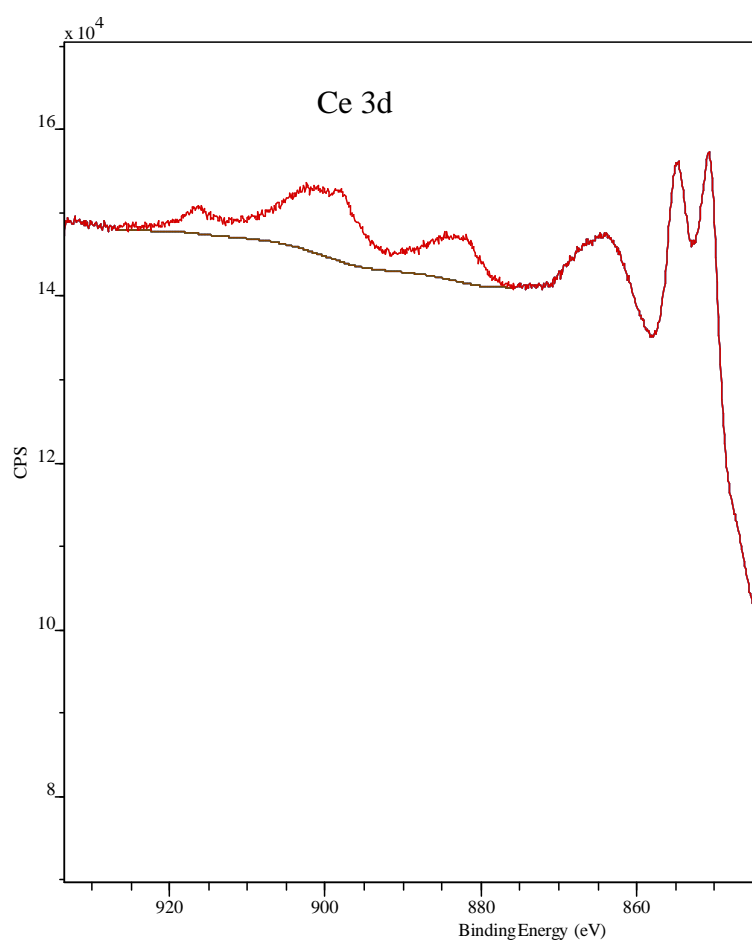


Figure AIII- 1 : spectre XPS (spectromètre de type VG ESCALAB 220XL) réalisé sur un échantillon CeLSCM 10 fritté sous air à 1250 °C pendant 4 h sous forme de pastille ($P \sim 1\text{T.cm}^{-2}$).

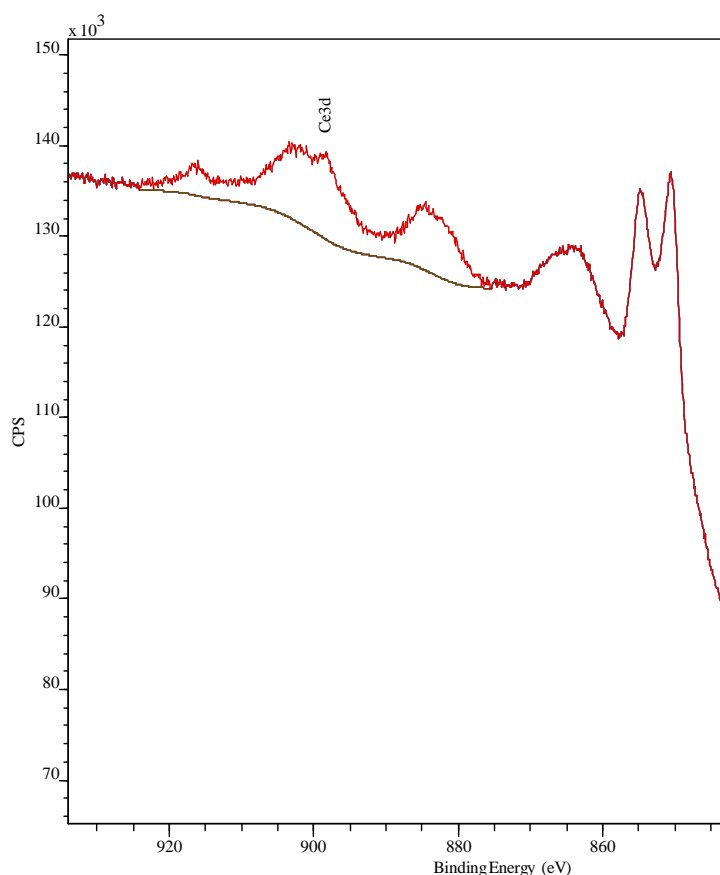


Figure AIII- 2 : spectre XPS (spectromètre de type VG ESCALAB 220XL) réalisé sur un échantillon CeLSCM 10 fritté sous argon à 1250 °C pendant 4 h sous forme de pastille ($P \sim 1\text{T.cm}^{-2}$).

Les pics présentés sont caractéristiques de Ce^{3+} sauf le satellite vers 920 eV qui confirme la présence de Ce^{4+} .

Tableau AIII-3 : liste des distances interréticulaires d_{hkl} et des intensités de CeLSCM 25 ($\text{Ce}_{0,25}\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,25}\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$) synthétisé par voie citrate nitrate et calciné à 1550 °C pendant 15 h sous argon.

h	k	l	d_{hkl}	I_{obs}
0	1	2	3,8733	7525,3
1	1	0	2,7491	31472,2
1	0	4	2,7286	35098
1	1	3	2,3373	281,8
2	0	2	2,2418	9208,7

h	k	l	d_{hkl}	I_{obs}
1	3	4	1,2276	4885,9
1	2	8	1,2221	5229,9
3	1	5	1,1832	0
0	4	2	1,1718	526,6
2	2	6	1,1686	1269

0	0	6	2,2197	3202,9
0	2	4	1,9366	21408,7
2	1	1	1,7835	0
1	2	2	1,7374	1950,9
1	1	6	1,7270	1700
3	0	0	1,5872	6967,2
2	1	4	1,5832	13291,2
0	1	8	1,5715	6177,3
1	2	5	1,4912	0
2	2	0	1,3746	5208
2	0	8	1,3643	6023,9
1	3	1	1,3142	7,2
2	2	3	1,3131	0,1
2	1	7	1,3075	4,3
1	1	9	1,3030	10,1
3	1	2	1,2954	682,4
0	3	6	1,2911	507,5
3	0	6	1,2911	507,5
1	0	10	1,2826	346,4

0	2	10	1,1623	667,9
4	0	4	1,1209	2684,5
0	0	12	1,1099	911,9
3	2	1	1,0887	0
1	3	7	1,0849	0
2	3	2	1,0780	446,5
2	1	10	1,0706	468
4	1	0	1,0391	3432,7
3	2	4	1,0380	3642,3
3	1	8	1,0346	3498,5
1	1	12	1,0292	3189,8
1	4	3	1,0117	7,6
4	1	3	1,0117	7,6
2	3	5	1,0107	1,2
2	2	9	1,0071	0
1	2	11	1,0046	0
0	4	8	0,9683	1807,8
3	2	7	0,9473	0

Tableau AIII-4 : liste des distances interréticulaires d_{hkl} et des intensités de CeLSCM 37,5 ($\text{Ce}_{0,375}\text{La}_{0,375}\text{Sr}_{0,25}\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$) synthétisé par voie citrate nitrate et calciné à 1550 °C pendant 15 h sous argon.

h	k	l	d_{hkl}	I_{obs}
1	0	0	3,8575	697,9
1	1	0	2,7277	8495,8
1	1	1	2,2272	1243,5
2	0	0	1,9288	2586
2	1	0	1,7251	367,3
2	1	1	1,5748	3399,1
2	2	0	1,3638	1228,1
2	2	1	1,2858	28,4

h	k	l	d_{hkl}	I_{obs}
3	0	0	1,2858	7,1
3	1	0	1,2199	1068,7
3	1	1	1,1631	166,4
2	2	2	1,1136	214,9
3	2	0	1,0699	4,1
3	2	1	1,0310	1288,9
4	0	0	0,9644	184,4

A3.2 Evolution des données structurales en fonction de l'atmosphère de LSCM

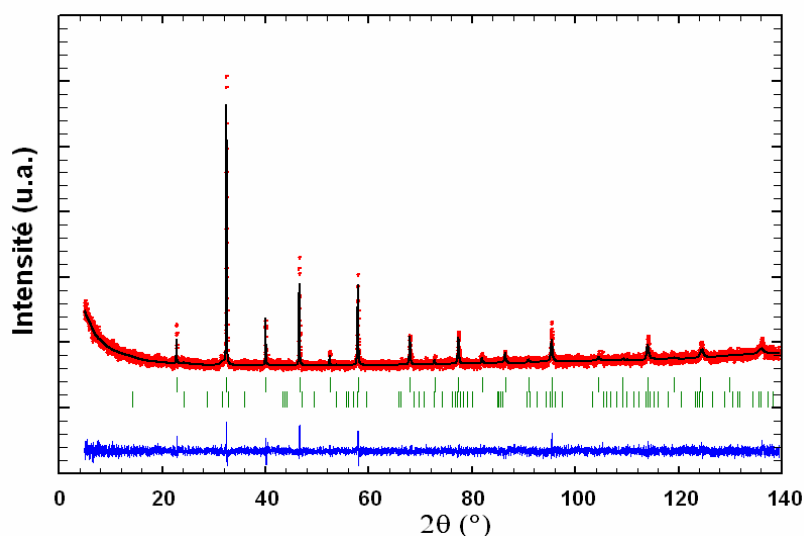


Figure AIII-3 : affinement Rietveld (en mode Full pattern matching) de la structure de LSCM exposé sous 2% H₂- 98% Ar à 900 °C pendant 48 h en symétrie hexagonale $Pm\bar{3}m$ et de la structure de la phase secondaire (La,Sr)₂MnO₄. Les diffractogrammes observé et calculé sont respectivement représentés par les points (.) et la ligne continue (—), la ligne continue du bas représente la différence entre ces deux diffractogrammes, et les traits verticaux (|) indiquent les positions des réflexions de Bragg. Le diffractogramme a été enregistré avec le diffractomètre Brüker D8 Advance muni d'une anticathode en Cu, un monochromateur avant en Ge et un détecteur linéaire Vantec.

Tableau AIII- 5 : résultat de l'affinement de LSCM exposé sous 2% H₂- 98% Ar à 900 °C pendant 48 h en symétrie hexagonale.

	LSCM exposé sous 2% H ₂ / 98% Ar à 900°C pendant 48 h	Phase secondaire (La,Sr) ₂ MnO ₄
Groupe d'espace	$Pm\bar{3}m$ $a = b = c, \alpha = \beta = \delta = 90^\circ$	$I4/mmm$ $a = b \neq c, \alpha = \beta = \delta = 90^\circ$
a (Å)	3,8964(3)	3,8558(8)
c (Å)	-	12,422(3)
V (Å ³)	59,156(9)	184,69(7)

Facteurs de confiance	$\sigma_{\text{cor}} = 1,24$ $\chi^2 = 1,1$ $R_p : 11,8\%$ $R_{\text{wp}} : 15,3\%$ $R_{\text{exp}} : 14,41\%$
-----------------------	--

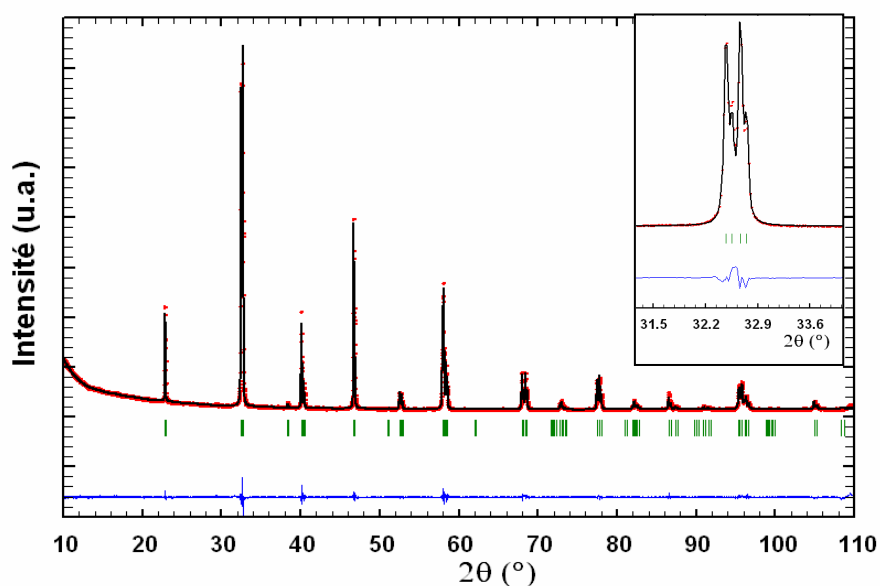


Figure AIII- 4 : affinement Rietveld (en mode Full pattern matching) de la structure de LSCM exposé sous 2% H₂- 3% H₂O- Ar à 900 °C pendant 48 h en symétrie rhomboédrique $R\bar{3}c$. Les diffractogrammes observé et calculé sont respectivement représentés par les points (.) et la ligne continue (—), la ligne continue du bas représente la différence entre ces deux diffractogrammes, et les traits verticaux (|) indiquent les positions des réflexions de Bragg.

Tableau AIII- 6 : résultat de l’affinement de LSCM exposé sous 2% H₂- 3% H₂O- Ar à 900 °C pendant 48 h en symétrie rhomboédrique.

Groupe d’espace	$R\bar{3}c$
a (Å)	5, 5102(2)
c (Å)	13,3816(4)
V (Å ³)	351,87(2)
Facteurs de confiance	$\chi^2 = 2,75$ $\sigma_{\text{cor}} = 3,0$ $R_p : 2,90\%$ $R_{\text{wp}} : 4,15\%$ $R_{\text{exp}} : 2,50\%$

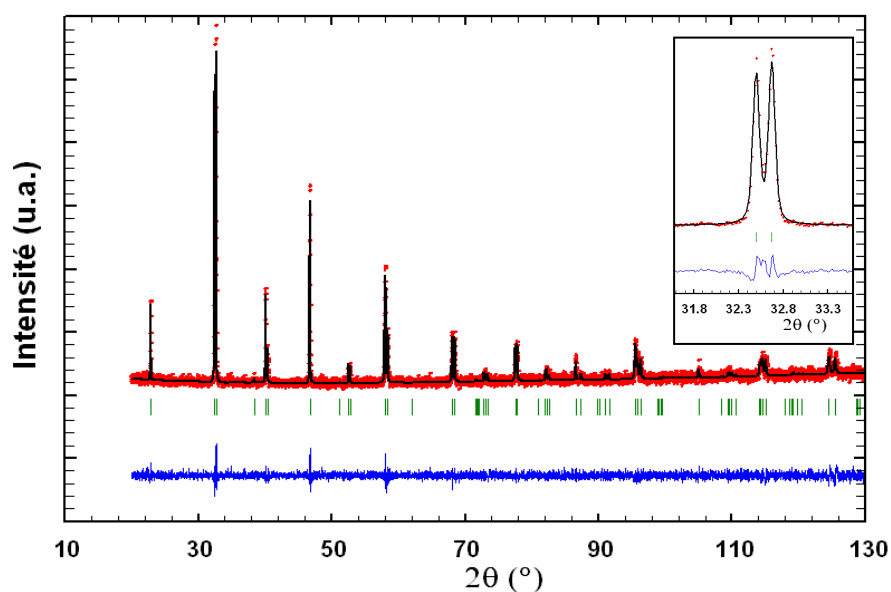


Figure AIII- 5 : affinement Rietveld (en mode Full pattern matching) de la structure de LSCM exposé sous 2% H₂- 20% H₂O- Ar à 900 °C pendant 48 h en symétrie rhomboédrique $R\bar{3}c$. Le diffractogramme a été enregistré avec le diffractomètre Brüker D8 Advance muni d'une anticathode en Cu, un monochromateur avant en Ge et un détecteur linéaire Vantec. Les diffractogrammes observé et calculé sont respectivement représentés par les points (.) et la ligne continue (—), la ligne continue du bas représente la différence entre ces deux diffractogrammes, et les traits verticaux (|) indiquent les positions des réflexions de Bragg.

Tableau AIII- 7 : résultat de l'affinement de LSCM exposé sous 2% H₂- 20% H₂O- Ar à 900 °C pendant 48 h en symétrie rhomboédrique.

Groupe d'espace	$R\bar{3}c$
a (Å)	5,5058(1)
c (Å)	13,3813(4)
V (Å ³)	351,30(2)
Facteurs de confiance	$\sigma_{\text{cor}} = 1,3$ $\chi^2 = 1,18$ $R_p : 11,4\%$ $R_{\text{wp}} : 14,5\%$ $R_{\text{exp}} : 13,30\%$

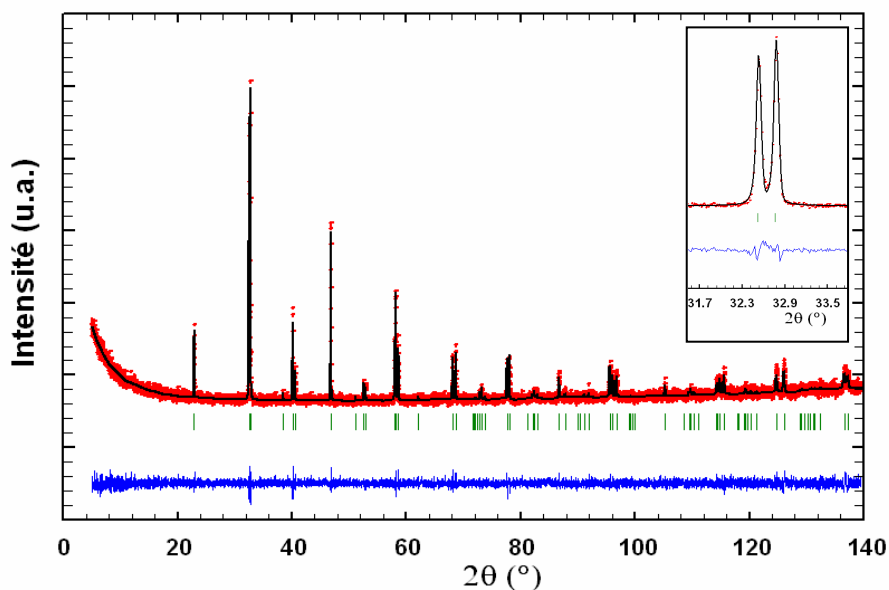


Figure AIII- 6 : affinement Rietveld (en mode Full pattern matching) de la structure de LSCM exposé sous 20% H₂O- Ar à 900 °C pendant 48 h en symétrie rhomboédrique $R\bar{3}c$. Le diffractogramme a été enregistré avec le diffractomètre Brüker D8 Advance muni d'une anticathode en Cu, un monochromateur avant en Ge et un détecteur linéaire Vantec. Les diffractogrammes observé et calculé sont respectivement représentés par les points (.) et la ligne continue (—), la ligne continue du bas représente la différence entre ces deux diffractogrammes, et les traits verticaux (|) indiquent les positions des réflexions de Bragg.

Tableau AIII- 8 : résultat de l'affinement de LSCM exposé sous 20% H₂O- Ar à 900 °C pendant 48 h en symétrie rhomboédrique.

Groupe d'espace	$R\bar{3}c$
a (Å)	5,5025(2)
c (Å)	13,3310(5)
V (Å ³)	349,56(2)
Facteurs de confiance	$\sigma_{\text{cor}} = 1, 3$ $\chi^2 = 1,13$ $R_p : 11,6\%$ $R_{\text{wp}} : 15,0\%$ $R_{\text{exp}} : 14,10\%$

A3.3 Evolution des données structurales en fonction de l'atmosphère de CeLSCM 10

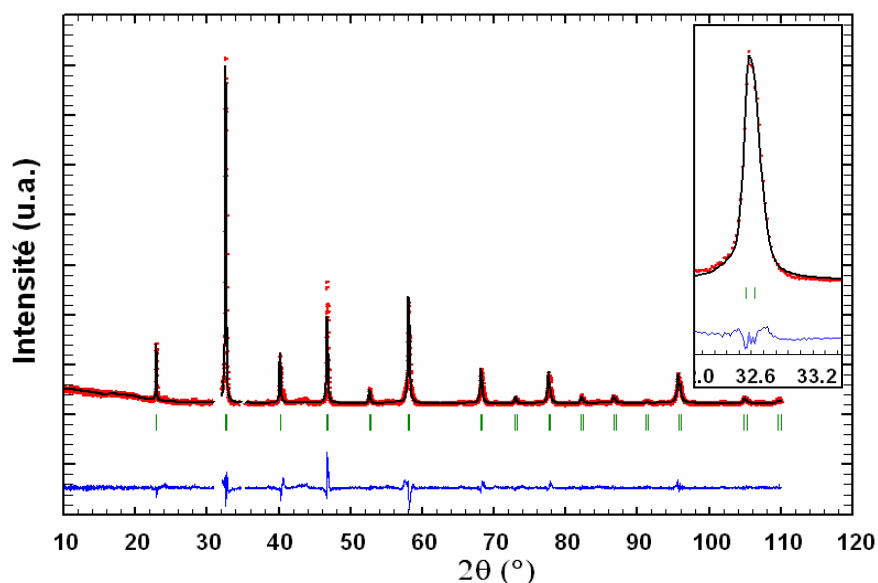


Figure AIII- 7 : affinement Rietveld (en mode full pattern matching) de la structure de CeLSCM 10 exposé sous 2% H₂- Ar à 900°C pendant 48 h. Les zones correspondant aux réflexions de la phase secondaire formée ont été exclues. Les diffractogrammes observé et calculé sont respectivement représentés par les points (.) et la ligne continue (—), la ligne continue du bas représente la différence entre ces deux diffractogrammes, et les traits verticaux (I) indiquent les positions des réflexions de Bragg.

Tableau AIII- 9 : résultat de l'affinement de CeLSCM 10 exposé sous 2% H₂- Ar à 900°C pendant 48 h.

Groupe d'espace	$Pm\bar{3}m$ $a = b = c, \alpha = \beta = \delta = 90^\circ$				
a (Å)	3,8872(4)				
V (Å ³)	58,73(1)				
Facteurs de confiance	$\sigma_{cor} = 3,4$	$\chi^2 = 2,71$	$R_p : 13,1\%$	$R_{wp} : 17,8\%$	$R_{exp} : 10,82\%$

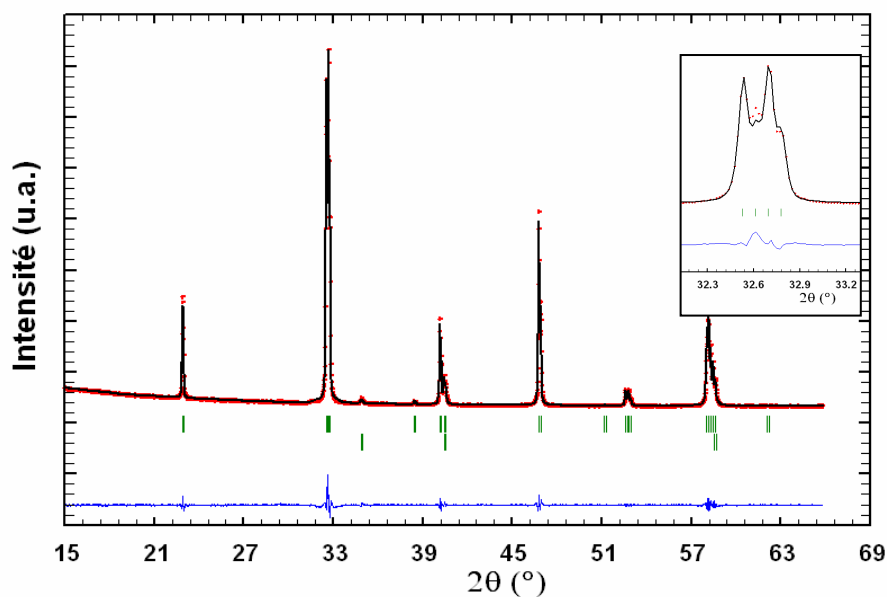


Figure AIII- 8 : affinement Rietveld (en mode Full pattern matching) de la structure de CeLSCM 10 exposé sous 2% H₂- 3% H₂O- Ar à 900 °C pendant 48 h en symétrie rhomboédrique $R\bar{3}c$. Une seconde phase, MnO (structure cubique, groupe d'espace $Fm\bar{3}m$, $a = 4,4548(9)$ Å), a été incluse. L'impureté était initialement présente. Les diffractogrammes observé et calculé sont respectivement représentés par les points (.) et la ligne continue (—), la ligne continue du bas représente la différence entre ces deux diffractogrammes, et les traits verticaux (|) indiquent les positions des réflexions de Bragg.

Tableau AIII- 10 : résultat de l'affinement de CeLSCM 10 exposé sous 2% H₂- 3% H₂O- Ar à 900 °C pendant 48 h.

Groupe d'espace	$R\bar{3}c$
a (Å)	5,5021(3)
c (Å)	13,3746(8)
V (Å ³)	350,49(3)
Facteurs de confiance	$\sigma_{\text{cor}} = 2,6$ $\chi^2 = 2,92$ $R_p : 2,90\%$ $R_{wp} : 3,95\%$ $R_{\text{exp}} : 2,31\%$

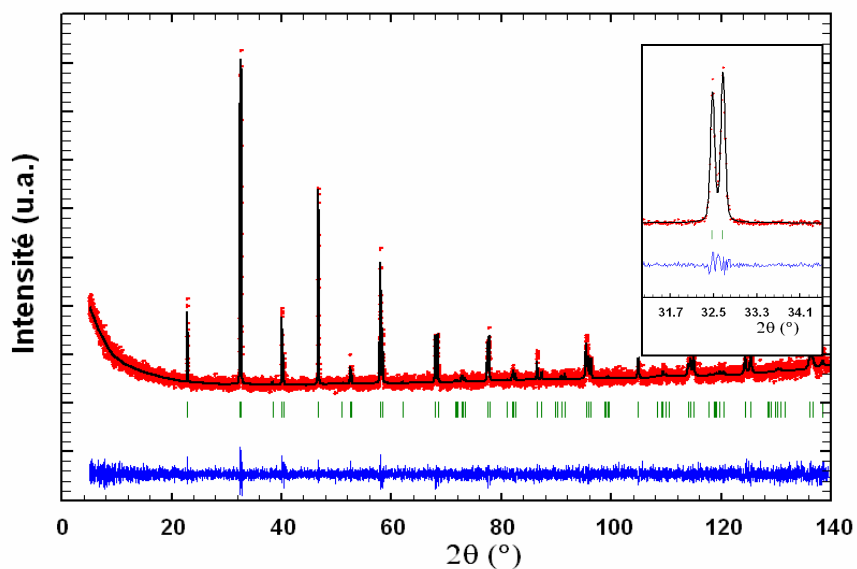


Figure AIII- 9 : affinement Rietveld (en mode Full pattern matching) de la structure de CeLSCM 10 exposé sous 2% H₂- 20% H₂O- Ar à 900 °C pendant 48 h en symétrie rhomboédrique $R\bar{3}c$. Le diffractogramme a été enregistré avec le diffractomètre Brüker D8 Advance muni d'une anticathode en Cu, un monochromateur avant en Ge et un détecteur linéaire Vantec. Les diffractogrammes observé et calculé sont respectivement représentés par les points (.) et la ligne continue (—), la ligne continue du bas représente la différence entre ces deux diffractogrammes, et les traits verticaux (|) indiquent les positions des réflexions de Bragg.

Tableau AIII- 11 : résultat de l'affinement de CeLSCM 10 exposé sous 2% H₂- 20% H₂O- Ar à 900 °C pendant 48 h.

Groupe d'espace	$R\bar{3}c$
a (Å)	5,5103(2)
c (Å)	13,3819(5)
V (Å ³)	351,89(2)
Facteurs de confiance	$\sigma_{\text{cor}} = 1,2$ $\chi^2 = 1,08$ $R_p : 11,6\%$ $R_{wp} : 15,0\%$ $R_{\text{exp}} : 14,43\%$

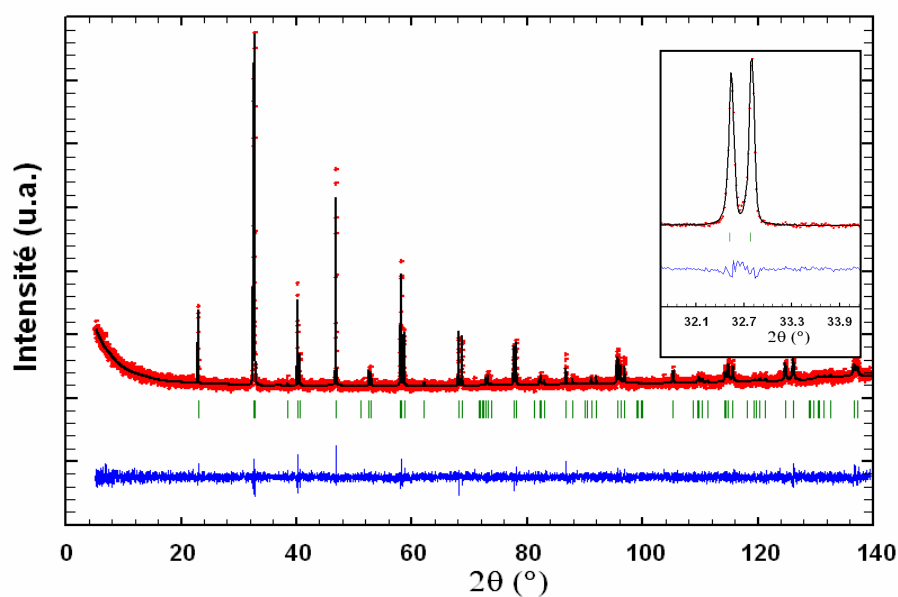


Figure AIII- 10 : affinement Rietveld (en mode Full pattern matching) de la structure de CeLSCM 10 exposé sous 20% H₂O- Ar à 900 °C pendant 48 h en symétrie rhomboédrique $R\bar{3}c$. Le diffractogramme a été enregistré avec le diffractomètre Brüker D8 Advance muni d'une anticathode en Cu, un monochromateur avant en Ge et un détecteur linéaire Vantec. Les diffractogrammes observé et calculé sont respectivement représentés par les points (.) et la ligne continue (—), la ligne continue du bas représente la différence entre ces deux diffractogrammes, et les traits verticaux (|) indiquent les positions des réflexions de Bragg.

Tableau AIII- 12 : résultat de l'affinement de CeLSCM 10 exposé sous 20% H₂O-Ar à 900 °C pendant 48h.

Groupe d'espace	$R\bar{3}c$
a (Å)	5,5013(1)
c (Å)	13,3227(4)
V (Å ³)	349,18(2)
Facteurs de confiance	$\sigma_{\text{cor}} = 1,3$ $\chi^2 = 1,15$ $R_p : 10,9 \%$ $R_{wp} : 14,2\%$ $R_{\text{exp}} : 13,24\%$

A3.4 Evolution des données structurales en fonction de l'atmosphère de CeLSCM 25

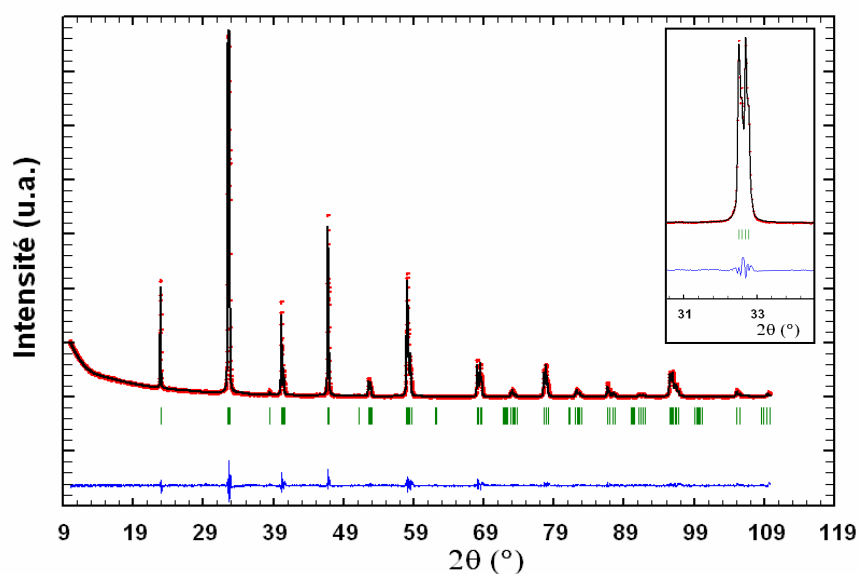


Figure AIII- 11 : affinement Rietveld (en mode Full pattern matching) de la structure de CeLSCM 25 exposé sous 2% H₂- 3% H₂O- Ar à 900 °C pendant 48 h en symétrie rhomboédrique $R\bar{3}c$. Les diffractogrammes observé et calculé sont respectivement représentés par les points (.) et la ligne continue (—), la ligne continue du bas représente la différence entre ces deux diffractogrammes, et les traits verticaux (l) indiquent les positions des réflexions de Bragg.

Tableau AIII- 13 : résultat de l'affinement de CeLSCM 25 exposé sous 2% H₂- 3% H₂O- Ar à 900 °C pendant 48 h en symétrie rhomboédrique.

Groupe d'espace	$R\bar{3}c$
a (Å)	5,5035(2)
c (Å)	13,3697(5)
V (Å ³)	350,70(2)
Facteurs de confiance	$\sigma_{\text{cor}} = 2,5$ $\chi^2 = 3,31$ $R_p : 3,13\%$ $R_{wp} : 4,35\%$ $R_{exp} : 2,39\%$

A3.5 Evolution des données structurales en fonction de l'atmosphère de CeLSCM 37,5

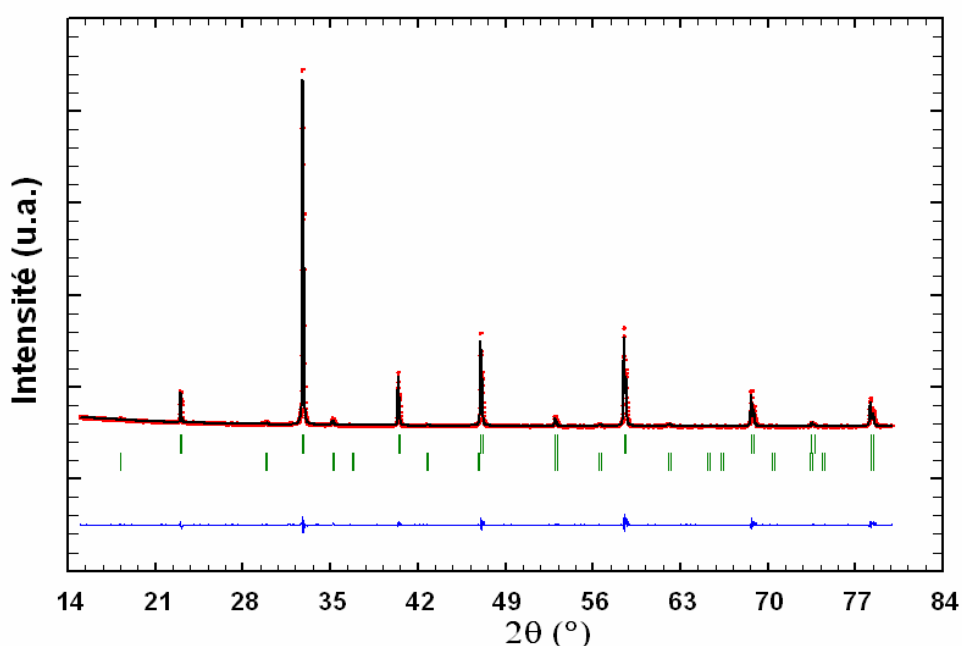


Figure AIII- 12 : affinement Rietveld (en mode Full pattern matching) de la structure de CeLSCM 37,5 exposé sous 2% H₂- 3% H₂O- Ar à 900 °C pendant 48 h en symétrie rhomboédrique $R\bar{3}c$. Une seconde phase présente initialement (Cr,Mn)₃O₄, de structure spinelle (groupe d'espace $Fd\bar{3}m$, $a = b = c = 8,457(2)$ Å, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$), a été incluse. Les diffractogrammes observé et calculé sont respectivement représentés par les points (.) et la ligne continue (—), la ligne continue du bas représente la différence entre ces deux diffractogrammes, et les traits verticaux (l) indiquent les positions des réflexions de Bragg.

Tableau AIII- 14 : résultat de l'affinement de CeLSCM 37,5 exposé sous 2% H₂- 3% H₂O- Ar à 900 °C pendant 48 h en symétrie rhomboédrique.

Groupe d'espace	$Pm\bar{3}m$			
a (Å)	3,86179(8)			
V (Å ³)	57,593(2)			
Facteurs de confiance	$\sigma_{cor} = 2,1$	$\chi^2 = 3,89$	$R_p : 2,93\%$	$R_{wp} : 4,27\%$ $R_{exp} : 2,17\%$

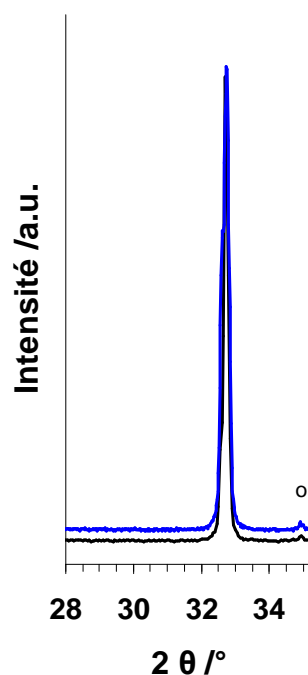
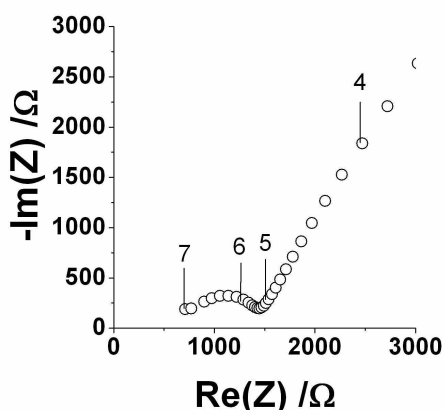
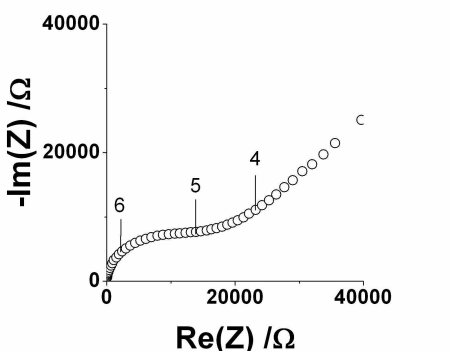
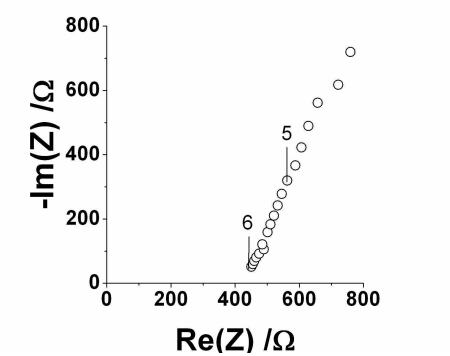
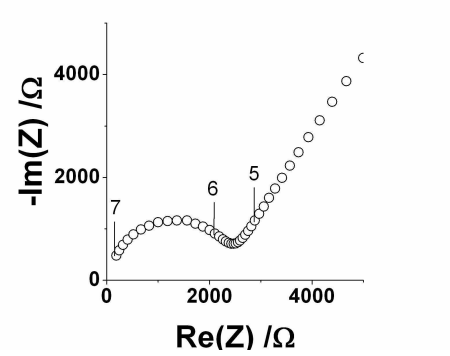
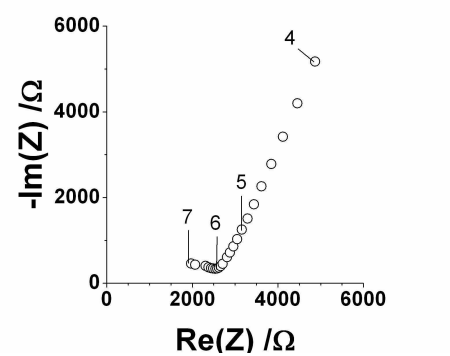


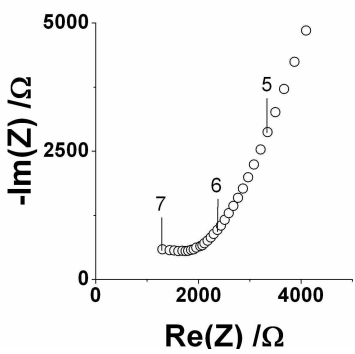
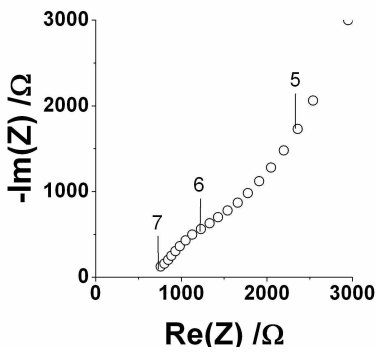
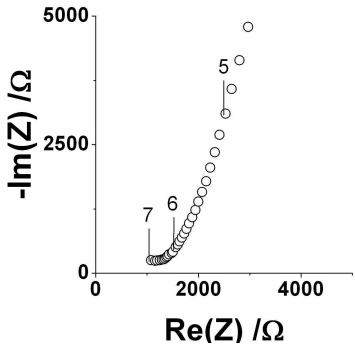
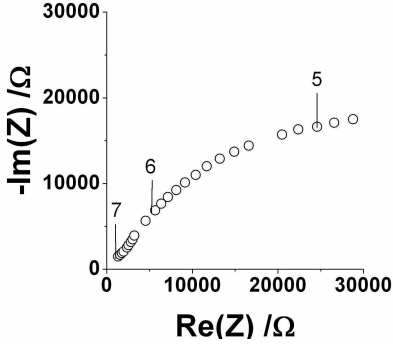
Figure AIII- 13 : diffractogrammes de rayons X du matériau CeLSCM 37,5 avant (en bas) et après (en haut) traitement à 900 °C sous 2% H₂- 20% H₂O- Ar. Le (o) correspond au pic principal de MnO.

A3.6 Diagrammes d'impédance sous atmosphère neutre

Tableau AIII- 15 : diagrammes d'impédances sous atmosphère neutre et valeurs caractéristiques correspondantes des principaux échantillons présentés.

Echantillon	Paramètres	
CeLSCM 37,5 L		<p>Conditions : 799 °C sous He</p> <p>$R_s = 1889 \Omega$</p> <p>$C^\circ = 1,7 \cdot 10^{-6} \text{ F.cm}^{-2}$</p> <p>$f^\circ = 2,6 \cdot 10^6 \text{ Hz}$</p> <p>$r = 33 \mu\text{m}$</p>

CeLSCM 37,5 P		<p>Conditions : 900 °C sous Ar</p> <p>$R_s = 11507 \Omega$</p> <p>$C^\circ = 9,5 \cdot 10^{-5} \text{ F.cm}^{-2}$</p> <p>$f^\circ = 3,5 \cdot 10^5 \text{ Hz}$</p> <p>$r = 4 \mu\text{m}$</p>
CeLSCM 25 P1		<p>Conditions : 903 °C sous Ar</p> <p>$R_s = 2428 \Omega$</p> <p>$r = 17 \mu\text{m}$</p>
CeLSCM 25 P2		<p>Conditions : 900 °C sous Ar</p> <p>$R_s = 2211 \Omega$</p> <p>$C^\circ = 2,03 \cdot 10^{-6} \text{ F.cm}^{-2}$</p> <p>$f^\circ = 3,17 \cdot 10^6 \text{ Hz}$</p> <p>$r = 19 \mu\text{m}$</p>
CeLSCM 10 L		<p>Conditions : 799 °C sous He</p> <p>$R_s = 2644 \Omega$</p> <p>$C^\circ = 4,0 \cdot 10^{-8} \text{ F.cm}^{-2}$</p> <p>$f^\circ = 8,5 \cdot 10^7 \text{ Hz}$</p> <p>$r = 24 \mu\text{m}$</p>

CeLSCM 10 P		<p>Conditions : 900 °C sous Ar</p> <p>$R_s = 2263 \Omega$</p> <p>$C^\circ = 5,1 \cdot 10^{-7} \text{ F.cm}^{-2}$</p> <p>$f^\circ = 1,6 \cdot 10^7 \text{ Hz}$</p> <p>$r = 18 \mu\text{m}$</p>
LSCM L		<p>Conditions : 799°C sous He</p> <p>$R_s = 1631 \Omega$</p> <p>$C^\circ = 4,5 \cdot 10^{-6} \text{ F.cm}^{-2}$</p> <p>$f^\circ = 8,68 \cdot 10^5 \text{ Hz}$</p> <p>$r = 38 \mu\text{m}$</p>
LSCM P1		<p>Conditions : 900 °C sous Ar</p> <p>$R_s = 1360 \Omega$</p> <p>$C^\circ = 2,0 \cdot 10^{-6} \text{ F.cm}^{-2}$</p> <p>$f^\circ = 7,7 \cdot 10^6 \text{ Hz}$</p> <p>$r = 31 \mu\text{m}$</p>
LSCM P2		<p>Conditions : 900 °C sous Ar</p> <p>$R_s = 1635 \Omega$</p> <p>$C^\circ = 1,1 \cdot 10^{-6} \text{ F.cm}^{-2}$</p> <p>$f^\circ = 7,8 \cdot 10^6 \text{ Hz}$</p> <p>$r = 25 \mu\text{m}$</p>

Annexe 4 – compléments au chapitre IV concernant la famille CeSCM

A4.1 Paramètres complémentaires des affinements des structure des nouveaux composés- Familles $\text{Sr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ et $\text{Sr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Mn}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$

Tableau AIV-1 : liste des distances interréticulaires d_{hkl} et des intensités de CeSCM 25 en symétrie cubique synthétisé par voie citrate nitrate et calciné à 1500 °C pendant 10 h sous air.

h	k	l	d_{hkl}	I_{obs}
1	0	0	3,8528	82,9
1	1	0	2,7243	1610,6
1	1	1	2,2244	263,6
2	0	0	1,9264	552,4
2	1	0	1,7230	46
2	1	1	1,5729	653,7
2	2	0	1,3622	250,7
2	2	1	1,2843	17,9

h	k	l	d_{hkl}	I_{obs}
3	0	0	1,2843	4,5
3	1	0	1,2184	236,6
3	1	1	1,1617	43,4
2	2	2	1,1122	83,3
3	2	0	1,0686	10,9
3	2	1	1,0297	301,5
4	0	0	0,9632	43,1

Tableau AIV- 2 : liste des distances interréticulaires d_{hkl} et des intensités de CeSCM 50 en symétrie cubique synthétisé par voie citrate nitrate et calciné à 1500 °C pendant 10 h sous air.

h	k	l	d_{hkl}	I_{obs}
0	0	2	3,8618	94
1	1	0	3,8598	9,9
1	1	2	2,7300	630,3
2	0	0	2,7293	508,3
2	1	1	2,3277	6,2
2	0	2	2,2288	188,7
0	0	4	1,9309	115,5
2	2	0	1,9299	226,1
2	1	3	1,7714	0,4
1	1	4	1,7269	15,3
2	2	2	1,7263	23,9
3	1	0	1,7262	14,7
2	0	4	1,5763	177,8
3	1	2	1,5759	330,1
3	2	1	1,4857	0,1
2	2	4	1,3650	124,5
4	0	0	1,3646	61,4
2	1	5	1,3053	0
3	2	3	1,3050	0
4	1	1	1,3049	0
0	0	6	1,2873	1,9
3	1	4	1,2869	13,4
4	0	2	1,2867	7,5

h	k	l	d_{hkl}	I_{obs}
3	3	0	1,2866	3,4
1	1	6	1,2211	62,5
3	3	2	1,2206	62,9
4	2	0	1,2206	64,9
4	1	3	1,1774	0
2	0	6	1,1643	11,6
4	2	2	1,1638	21,7
4	0	4	1,1144	60,2
3	2	5	1,0812	0
4	3	1	1,0810	0
2	2	6	1,0709	5,8
3	3	4	1,0707	5,6
5	1	0	1,0705	5,5
3	1	6	1,0319	89,7
4	2	4	1,0317	88,2
5	1	2	1,0316	86,4
2	1	7	1,0054	0
4	1	5	1,0052	0
4	3	3	1,0051	0
5	2	1	1,0050	0
0	0	8	0,9654	9,8
4	4	0	0,9650	19,1
5	2	3	0,9432	0

A4.2 Evolution des données structurales en fonction de l'atmosphère de CeSCM 25

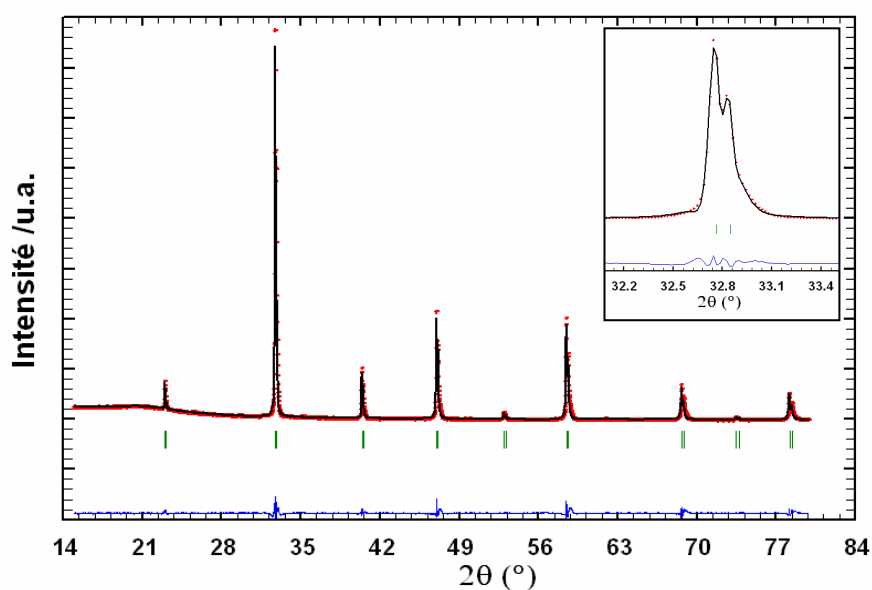


Figure AIV- 1 : affinement (FPM) des paramètres de maille du composé CeSCM 25 exposé sous 2% H₂- 3% H₂O - Ar à 900 °C pendant 48 h. Les diffractogrammes observé et calculé sont respectivement représentés par les points (.) et la ligne continue (—). La ligne continue du bas représente la différence entre ces deux diffractogrammes, et les traits verticaux (l) indiquent les positions des réflexions de Bragg.

Tableau AIV- 3 : résultat de l'affinement de CeSCM 25 exposé sous 2% H₂- 3% H₂O - Ar à 900 °C pendant 48 h.

Groupe d'espace	$Pm\bar{3}m$
a (Å)	3,8623(3)
V (Å ³)	57,619(7)
Facteurs de confiance	$\sigma_{\text{cor}} = 3,6$ $\chi^2 = 5,91$ $R_p : 2,86\%$ $R_{\text{wp}} : 4,51\%$ $R_{\text{exp}} : 1,85\%$

Les valeurs basses des différents facteurs sont dues à l'intensité du signal mesuré très forte.

A4.3 Evolution des données structurales en fonction de l'atmosphère de CeSCM 50

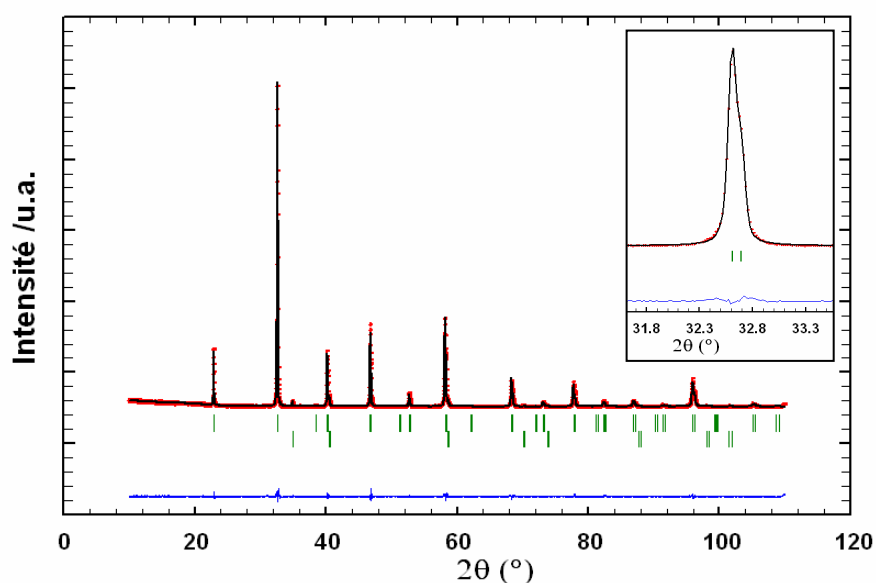


Figure AIV- 2 : affinement (FPM) des paramètres de maille du composé CeSCM 50 exposé sous 2% H₂-Ar à 900 °C pendant 48 h. Les diffractogrammes observé et calculé sont respectivement représentés par les points (.) et la ligne continue (—). La ligne continue du bas représente la différence entre ces deux diffractogrammes, et les traits verticaux (l) indiquent les positions des réflexions de Bragg.

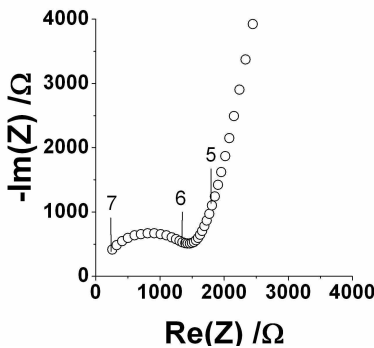
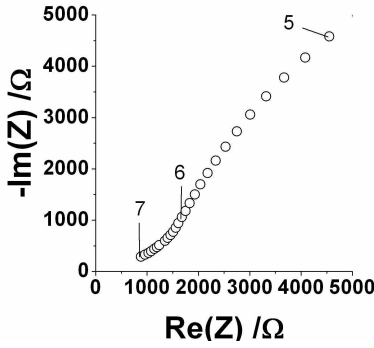
Tableau AIV- 4 : résultat de l'affinement de CeSCM 50 exposé sous 2% H₂- Ar à 900 °C pendant 48 h.

Groupe d'espace	I4/mcm
a (Å)	5,4870(2)
c (Å)	7,760(2)
V (Å ³)	233,66(5)
Facteurs de confiance	$\sigma_{\text{cor}} = 2,1$ $\chi^2 = 1,38$ $R_p : 8,09\%$ $R_{wp} : 11,8\%$ $R_{exp} : 10,08\%$

Les paramètres de maille de MnO ont été affinés dans le groupe d'espace $Fm\bar{3}m$, avec $a = 4,4476(6)$ Å et $V = 87,98(2)$ Å³.

A4.4 Diagrammes d'impédance sous atmosphère neutre

Tableau AIV- 5 : diagrammes d'impédances sous atmosphère neutre et valeurs caractéristiques correspondantes des échantillons présentés.

Echantillon		Paramètres
CeSCM 25		<p>Conditions : 799 °C sous He</p> <p>$R_s = 1510 \Omega$</p> <p>$C^\circ = 1,1 \cdot 10^{-6} \text{ F.cm}^{-2}$</p> <p>$f^\circ = 2,3 \cdot 10^6 \text{ Hz}$</p> <p>$r = 28 \mu\text{m}$</p>
CeSCM 50		<p>Conditions : 900 °C sous Ar</p> <p>$R_s = 1284 \Omega$</p> <p>$C^\circ = 2,0 \cdot 10^{-6} \text{ F.cm}^{-2}$</p> <p>$f^\circ = 4,8 \cdot 10^6 \text{ Hz}$</p> <p>$r = 32 \mu\text{m}$</p>

Annexe 5 – compléments au chapitre 5 concernant la famille LBSCM

A5.1 Paramètres complémentaires des affinements des structures des nouveaux composés- Famille $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25-x}\text{Ba}_x\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$

Tableau AV- 1 : liste des distances interréticulaires d_{hkl} et des intensités du composé LBCM synthétisé par voie citrate nitrate et calciné à 1500 °C pendant 10 h sous argon.

h	k	l	d_{hkl}	I_{obs}
0	1	2	3,8997	96,5
1	1	0	2,7618	377,8
1	0	4	2,7532	372,2
1	1	3	2,3523	2,2
2	0	2	2,2538	118,2
0	0	6	2,2445	36
0	2	4	1,9498	262
2	1	1	1,7920	0,7
1	2	2	1,7462	34
1	1	6	1,7418	32,2
3	0	0	1,5945	92,8
2	1	4	1,5929	184,5
0	1	8	1,5879	83,2
1	2	5	1,5012	0,7
2	2	0	1,3809	84,7
2	0	8	1,3766	80,5
1	3	1	1,3203	0,2

h	k	l	d_{hkl}	I_{obs}
3	1	5	1,1902	0,8
0	4	2	1,1775	14,3
2	2	6	1,1761	28,6
0	2	10	1,1735	13,9
4	0	4	1,1269	45,3
0	0	12	1,1222	14
3	2	1	1,0938	0,1
1	3	7	1,0922	0,4
2	3	2	1,0831	12,8
2	1	10	1,0800	11,5
4	1	0	1,0439	58,1
3	2	4	1,0434	59,5
3	1	8	1,0420	55,8
1	1	12	1,0397	51,1
1	4	3	1,0167	0,2
4	1	3	1,0167	0,2
2	3	5	1,0163	0,1

2	2	3	1,3199	0
2	1	7	1,3175	0,1
1	1	9	1,3156	0,1
3	1	2	1,3017	14,9
0	3	6	1,2999	8,3
3	0	6	1,2999	8,3
1	0	10	1,2963	7,2
1	3	4	1,2343	81,3
1	2	8	1,2320	78,4

2	2	9	1,0148	0
1	2	11	1,0137	0,1
0	4	8	0,9749	31,9
3	2	7	0,9532	0
5	0	2	0,9472	6,3
1	4	6	0,9465	11,1
4	1	6	0,9465	11,1
1	3	10	0,9451	9,8
0	1	14	0,9431	4,8

Tableau AV-2 : liste des distances interréticulaires d_{hkl} et des intensités du composé LBSCM synthétisé par voie citrate nitrate et calciné à 1500 °C pendant 10 h sous argon.

h	k	l	d_{hkl}	I_{obs}
0	1	2	13490,2031	98,2
1	1	0	108573,2109	390,5
1	0	4	110917,4375	381
1	1	3	850,7569	4,6
2	0	2	48215,8867	102,9
0	0	6	50685,8555	39,4
0	2	4	156612,7812	255,3
2	1	1	404,5203	0,8
1	2	2	10922,6846	24,7
1	1	6	9980,3115	25,3
3	0	0	80943,7969	85,9
2	1	4	77361,8359	159,9

h	k	l	d_{hkl}	I_{obs}
0	2	10	17550,0469	9,8
4	0	4	67401,5781	34,3
0	0	12	71164,2578	10,3
3	2	1	55,9963	0
1	3	7	298,6194	0
2	3	2	8748,4600	7,7
2	1	10	7684,0044	7
4	1	0	46815,1250	44,2
3	2	4	48791,1484	44,9
3	1	8	45169,1445	40,3
1	1	12	45282,6016	38,7
1	4	3	176,9426	0,1

0	1	8	75905,4062	71
1	2	5	242,3223	0,3
2	2	0	94632,6406	70,2
2	0	8	97806,2656	69,6
1	3	1	604,0397	1,1
2	2	3	2,0326	0
2	1	7	157,7515	0,2
1	1	9	175,2143	0,2
3	1	2	8307,2803	10,9
0	3	6	9895,9961	6,7
3	0	6	9895,9961	6,7
1	0	10	8764,7891	5,7
1	3	4	56497,1133	63,4
1	2	8	58088,2422	62,7
3	1	5	415,5806	0,4
0	4	2	15913,0537	8,3
2	2	6	16430,1289	18,1

4	1	3	176,9426	0,1
2	3	5	41,6584	0
2	2	9	0,7485	0
1	2	11	58,2852	0
0	4	8	52241,1055	25
3	2	7	31,9544	0
5	0	2	7873,5249	3,6
1	4	6	6618,6489	6,7
4	1	6	6618,6489	6,7
1	3	10	6161,3213	6,2
0	1	14	6356,7178	3,1
3	3	0	36940,0898	19
0	5	4	41273,7617	20,9
2	3	8	39803,9688	40,5
0	3	12	38887,4648	19,1
3	0	12	38887,4648	19,1

A5.2 Evolution des données structurales de LBSCM en fonction de l'atmosphère

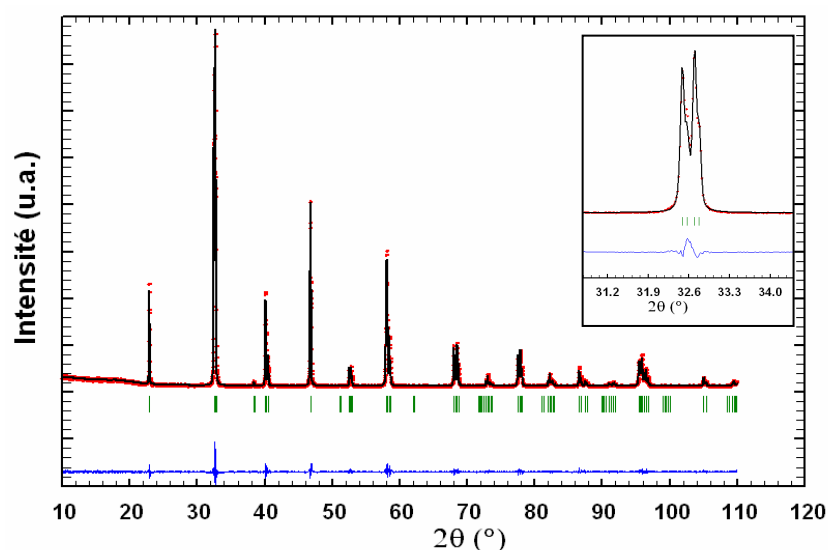


Figure AV- 1 : affinement Rietveld en mode Full pattern matching de la structure de LBSCM exposé sous air à 900 °C pendant 48 h en symétrie hexagonale $\bar{R}3c$. Les diffractogrammes observé et calculé sont respectivement représentés par les points (.) et la ligne continue (—), la ligne continue du bas représente la différence entre ces deux diffractogrammes, et les traits verticaux (|) indiquent les positions des réflexions de Bragg.

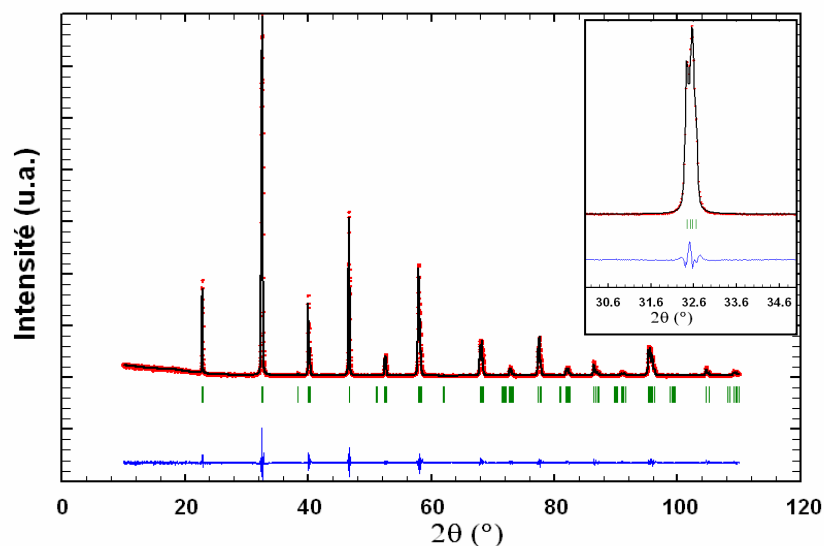


Figure AV- 2 : affinement Rietveld en mode Full pattern matching de la structure de LBSCM exposé sous 2% H₂- 3% H₂O- Ar à 900 °C pendant 48 h en symétrie hexagonale $\bar{R}3c$. Les diffractogrammes observé et calculé sont respectivement représentés par les points (.) et la ligne continue (—), la ligne continue du bas représente la différence entre ces deux diffractogrammes, et les traits verticaux (|) indiquent les positions des réflexions de Bragg.

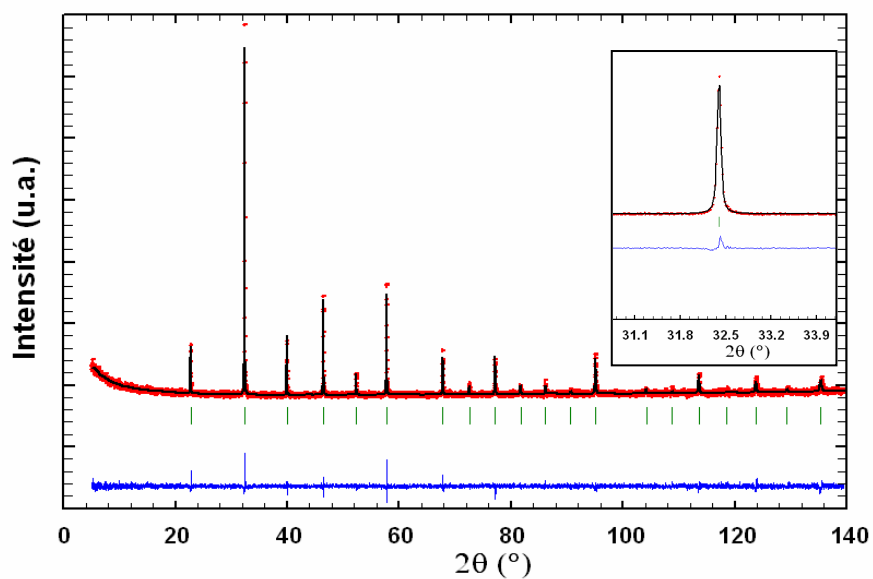


Figure AV- 3 : affinement Rietveld en mode Full pattern matching de la structure de LBSCM exposé sous 2% H₂- Ar à 900 °C pendant 48 h en symétrie cubique $Pm\bar{3}m$. Les diffractogrammes observé et calculé sont respectivement représentés par les points (.) et la ligne continue (—), la ligne continue du bas représente la différence entre ces deux diffractogrammes, et les traits verticaux (l) indiquent les positions des réflexions de Bragg.

Tableau AV- 2 : résultats des affinements de LBSCM en fonction des atmosphères auxquelles le matériau a été exposé pendant 48 h à 900 °C.

Atmosphère	air	2% H ₂ / 2,3% H ₂ O/ Ar	2% H ₂ / Ar sec
Groupe d'espace	$R\bar{3}c$	$R\bar{3}c$	$Pm\bar{3}m$
a (Å)	5,5075(1)	5,5155(1)	3,90508(8)
c (Å)	13,3669(3)	13,4287(4)	3,90508(8)
V (Å ³)	351,13(1)	353,79(2)	59,551(1)
σ_{cor}	1,7	1,5	1,5
χ^2	1,48	1,43	1,23
R _p /R _{wp} /R _{exp} (%)	7,99/11,5 /9,49	8,71/12,2/10,16	11,5/14,9/13,43

A5.3 Evolution des données structurales en fonction de l'atmosphère de LBCM

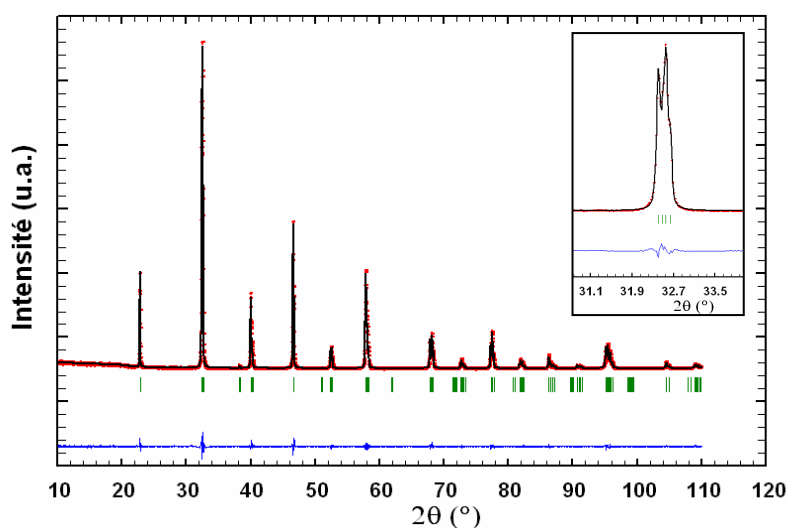


Figure AV- 4 : affinement Rietveld en mode Full pattern matching de la structure de LBCM exposé sous air à 900 °C pendant 48 h en symétrie hexagonale $R\bar{3}c$. Les diffractogrammes observé et calculé sont respectivement représentés par les points (.) et la ligne continue (—), la ligne continue du bas représente la différence entre ces deux diffractogrammes, et les traits verticaux (|) indiquent les positions des réflexions de Bragg.

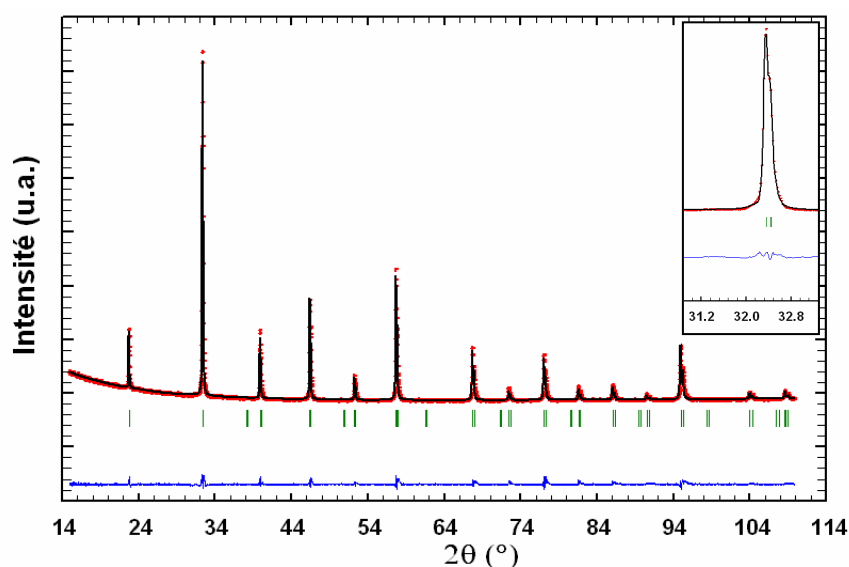


Figure AV- 5 : affinement Rietveld en mode Full pattern matching de la structure de LBCM exposé sous 2% H₂- 2,3% H₂O- Ar à 900 °C pendant 48 h en symétrie hexagonale $R\bar{3}c$. Les diffractogrammes observé et calculé sont respectivement représentés par les points (.) et la ligne continue (—), la ligne continue du bas représente la différence entre ces deux diffractogrammes, et les traits verticaux (|) indiquent les positions des réflexions de Bragg.

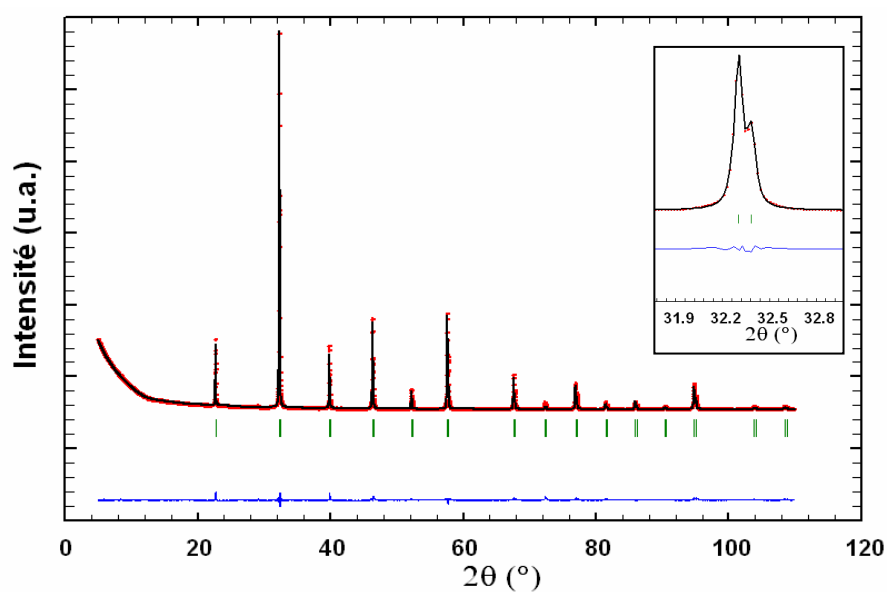


Figure AV- 6 : affinement Rietveld en mode Full pattern matching de la structure de LBCM exposé sous 2% H₂- Ar à 900 °C pendant 48 h en symétrie cubique $Pm\bar{3}m$. Les diffractogrammes observé et calculé sont respectivement représentés par les points (.) et la ligne continue (—), la ligne continue du bas représente la différence entre ces deux diffractogrammes, et les traits verticaux (|) indiquent les positions des réflexions de Bragg.

Tableau AV- 3 : résultats des affinements de LBCM en fonction des atmosphères auxquelles le matériau a été exposé pendant 48 h à 900 °C.

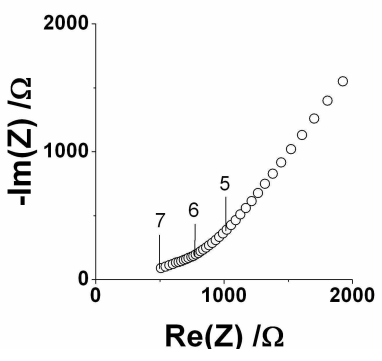
Atmosphère	air	2% H ₂ / 2,3% H ₂ O/ Ar	2% H ₂ / Ar sec*
Groupe d'espace	R $\bar{3}c$	R $\bar{3}c$	Pm $\bar{3}m$
a (Å)	5,5212(2)	5,5297(3)	3,9160(2)
c (Å)	13,4356(4)	13,542(2)	3,9160(2)
V (Å ³)	354,70(2)	358,61(7)	60,053(5)
σ_{cor}	1,8	3,5	5,3
χ^2	1,42	3,21	6,52
Facteurs de confiance (%)	R _p : 7,24 R _{wp} : 10,6 R _{exp} : 8,92	R _p : 4,40 R _{wp} : 6,08 R _{exp} : 3,40	R _p : 3,67 R _{wp} : 5,41 R _{exp} : 2,12

* Les données ont été enregistrées sur le goniomètre équipé du Lynxeyes, avec une vitesse d'enregistrement assez lente (8 s/pas), ce qui entraîne deux phénomènes : les raies K β du cuivre apparaissent sur le diagramme, et les intensités mesurées sont très élevées (~10⁶ coups). La valeur élevée du χ^2 , qui est égale au rapport R_{wp}/R_{exp} est due à ces valeurs d'intensité [ii], comme expliqué au paragraphe II.2.2 du chapitre III.

[ii] L.B. McCusker, R.B. Von Dreele, D.E. Cox, D. Louër, P. Scardi, Journal of Applied Crystallography, 32 (1999) 36-50.

A5.4 Diagrammes d'impédance sous atmosphère neutre

Tableau AV- 4 : diagrammes d'impédances sous atmosphère neutre et valeurs caractéristiques correspondantes des principaux échantillons présentés.

Echantillon		Paramètres
LBCM		<p>Conditions : 900 °C sous Ar</p> <p>$R_s = 770 \Omega$</p> <p>$C^\circ = 2,1 \cdot 10^{-6} \text{ F.cm}^2$</p> <p>$f^\circ = 3,1 \cdot 10^6 \text{ Hz}$</p> <p>$r = 54 \mu\text{m}$</p>

Résumé

Ce travail est consacré à l'étude des influences de deux cations, le cérium et le baryum, sur les propriétés structurales, physico-chimiques, électriques et électrochimiques de l'oxyde $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$ (LSCM). L'effet de l'état d'oxydation du cérium a été déterminé en substituant les sites A de LSCM et d'un oxyde de composition proche, $\text{Ce}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$, (CeSCM). Enfin, l'influence des propriétés de basicité du baryum a été examinée. Après synthèse par voie citrate nitrate, les matériaux sont stables en conditions de fonctionnement d'anode pour SOFC. La conductivité est de type p pour CeLSCM et CeSCM. Les composés LBCM sont des semi-conducteurs de type n pour des pressions partielles comprises entre 1 et 10^{-4} atm, et des semi-conducteurs de type p pour des pressions plus faibles. Sous atmosphère neutre, la conductivité électrique totale augmente avec la teneur en cérium dans LSCM, et la conductivité des matériaux CeSCM est similaire à celle de CeLSCM substitué par 25% de cérium (36 S.cm^{-1} à 900°C). Sous atmosphère réductrice, la conductivité des matériaux CeLSCM est de l'ordre de 1 S.cm^{-1} . La quantité de baryum n'a pas d'influence sur la conductivité de LBSCM. La caractérisation d'électrodes ponctuelles denses a permis de montrer que les performances anodiques augmentent avec la teneur en cérium substitué au lanthane dans LSCM. La nature des processus impliqués n'est pas modifiée lorsque le strontium est substitué par le cérium, même si l'absence de lanthane pénalise le comportement anodique. Des performances intéressantes pour une application comme matériau d'anode pour SOFC ont été atteintes pour le composé $\text{La}_{0,75}\text{Ba}_{0,25}\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$. Les origines des contributions élémentaires des caractéristiques d'électrode sont discutées.

Mots clefs : SOFC, anode, cérium, baryum, chromo-manganite, LSCM

Abstract

Influences of two cations, cerium and baryum, have been examined on the structural, physico-chemical, electrical and electrochemical properties of LSCM ($\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$) as an anode for SOFC. LSCM was substituted on the A site of the perovskite (cerium on lanthanum sites, or baryum on strontium sites). The related composition CeSCM ($\text{Ce}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$) has been synthesised in order to increase Ce^{4+} concentration. Both materials have been synthesised by a citrate nitrate route. Chemical stabilities and reactivity with YSZ are discussed in elaboration and operating conditions. Electrical conductivity measurements have been performed in different atmospheres. CeLSCM and CeSCM are p-type semi-conductors. LBSCM materials are n-type semi-conductors for $p\text{O}_2$ from 1 atm to 10^{-4} atm, and p-type conductors for lower $p\text{O}_2$. Electrical conductivity for CeLSCM materials increases with cerium content. At 900°C in argon, CeLSCM 37,5 and LSCM exhibit a conductivity of $35,5$ and 18 S.cm^{-1} , respectively. Conductivities of CeSCM 25 and CeSCM 50 are similar. In reducing conditions, these materials exhibit a conductivity of 1 S.cm^{-1} at 900°C , except for CeSCM 50 ($0,2 \text{ S.cm}^{-1}$). Baryum content has no influence on electrical conductivity of LBSCM; it is divided by 2 compared with LSCM in air and in H_2 - 3% H_2O (10 S.cm^{-1} and $0,52 \text{ S.cm}^{-1}$ at 900°C), and is slightly better than LSCM in argon. Electrochemical characterizations have been performed on dense pin-shaped electrodes. Stationary and dynamic periodic measurements were performed. Anodic performances of CeLSCM materials increase with cerium content. CeLSCM 37.5 properties are compatible with an application as anode SOFC operating beyond 800°C . Electrode reaction is not modified when strontium is substituted by cerium. However, lanthanum absence has a poor effect on performance. LBCM exhibits interesting performances as an anode for SOFC. Origins of electrode reactions are discussed.

Keywords : SOFC, anode, cerium, baryum, chromo-manganite, LSCM